

UNIVERSITY OF ILLINOIS
AT CHICAGO
801 S. MORGAN
CHICAGO, IL 60607

CHICAGO CIRCLE



LIBRARY

This book is the gift of

Dreyfus Fund

UNIVERSITY of ILLINOIS

ANNALES
DE CHIMIE

QD

1

A716

Ser. 12

V. 8

1953

PER

X

DOUZIÈME SÉRIE
des ANNALES DE CHIMIE ET DE PHYSIQUE

ANNALES DE CHIMIE

PAR MM.

M. DELÉPINE et P. LEBEAU

TOME 8

— 1953 —

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS
LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE
120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN, PARIS, VI^e

Publiées avec le concours du Centre National de la Recherche Scientifique

INFLUENCE DE QUELQUES GROUPES VOISINS SUR LES RÉACTIONS DE SUBSTITUTION ET D'ÉLIMINATION EN SÉRIE CYCLOHEXANIQUE

Par MAX MOUSSERON, MAGDELEINE MOUSSERON-CANET
et ROBERT JACQUIER

Ce mémoire rassemble les mécanismes de réactions dont les parties expérimentales ont été exposées dans des publications antérieures (30, 34, 42, 89, 108). L'ensemble de ce travail traite des réactions de participation en série alicyclique qui font intervenir des groupes contenant des éléments à électrons non partagés susceptibles de jouer un rôle prépondérant dans le processus réactionnel.

Le plan adopté dans ce travail classe les groupes voisins suivant des valeurs croissantes du pouvoir nucléophilique.

I. PARTICIPATION DE LA FONCTION ALCOXY

A. — Réactions de déshalogénéation.

- a) Déshalogénéation par Ag^+ des halogéno-1 alcoxy-2 cyclohexanes trans.
- b) Déshalogénéation par Ag^+ du méthyl-1 iodo-2 méthoxy-1 cyclohexane trans.
- c) Déshalogénéation par Ag^+ des bromo-1 alcoxy-2 cyclohexanes cis et trans.
- d) Déshalogénéation par les bases des halogéno-1 alcoxy-2 cyclohexanes trans.

B. — Réactions de déshydratation.

C. — Réactions de désamination nitreuse.

II. PARTICIPATION DE LA FONCTION HYDROXY.

A. — Réactions de déshalogénéation.

- a) Déshalogénéation par Ag^+ .
- b) Déshalogénéation hydrique.

B. — Réactions de désamination nitreuse.

Ann. de Chim., 12^e série, t. 8 (Janvier-Février 1953).

Publication périodique bimestrielle.

III. PARTICIPATION DE LA FONCTION O⁻

- A. — Déshalogénéation magnésienne.
 B. — Décomposition des hydroxy-2 cyclohexylammoniums *cis* et *trans*.

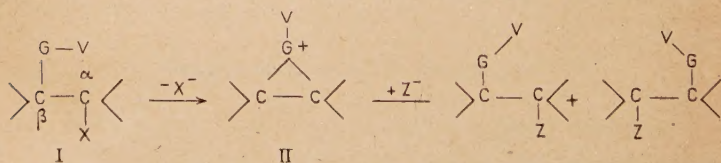
IV. PARTICIPATION DE LA FONCTION AMINE

- A. — Réactions de déshalogénéation.
 a) Déshalogénéation par Ag⁺ des isomères *cis* et *trans*.
 b) Déshalogénéation hydrique.
 c) Déshalogénéation magnésienne.

V. PARTICIPATION DES FONCTIONS SH⁻, SCN⁻.

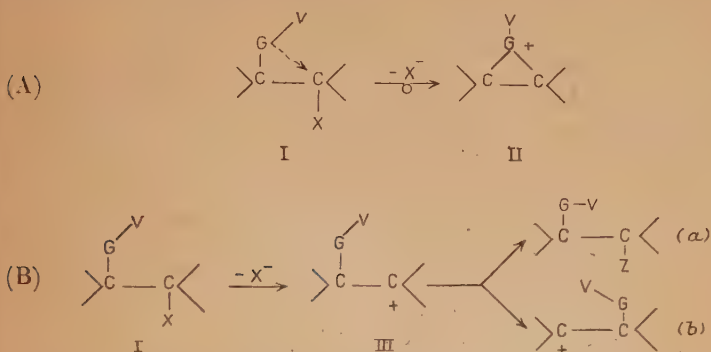
Trois mécanismes sont couramment envisagés en ce qui concerne les réactions de remplacement nucléophiliques ; le mécanisme de substitution bimoléculaire S_N2 procède par une complète inversion de Walden. Un deuxième mécanisme S_Ni fait intervenir le réarrangement d'un produit intermédiaire de façon qu'il en résulte une conservation de la configuration. Le troisième mécanisme monomoléculaire S_N1, semble intervenir par au moins deux étapes, celle déterminant la vitesse étant l'ionisation avec formation d'un carbonium (1 à 10). S'il se trouve auprès du carbone portant l'élément à éliminer un groupe voisin contenant un élément basique à paire d'électrons non partagés tel que O, N, S, celui-ci joue vis-à-vis du carbone qui tend à se désaturer un rôle de protection (14, 15, 16). La participation des groupes voisins tels que — NH₂ et — OH dans les réactions de remplacement est bien connue et l'on a pu isoler les époxydes et les épamines correspondants obtenus à partir des chloramines et des chlorhydrines. Les groupes — OAc, — Br, — O — CH₃ entre autres jouent également le rôle de groupes voisins (17, 18, 19, 20).

Symbolisons le groupe voisin par G-V alors que X et Z indiquent les groupes éliminé et attaquant :



L'étape déterminant l'ionisation peut être soit (A), fermeture du pont conduisant à l'intermédiaire cyclique II par une inversion de

Walden en une étape sur C α , soit (B) s'il s'agit d'une ionisation produisant un carbonium sur C α .



Pour distinguer entre les deux étapes (A) et (B) déterminant la vitesse, on a étudié les effets apportés par la position cis ou trans du groupe voisin par rapport au groupe de départ. La réactivité relativement forte de l'isomère trans et les différences frappantes de comportement entre les isomères cis et trans ne sont pas aisément expliquées par l'existence du mécanisme par ion carbonium (B) seul. D'après les travaux de Branch et Calvin sur les effets inductifs (8) le groupe acétoxy par exemple est fortement donneur d'électrons. Il en résulte que la réaction se produisant par l'intermédiaire d'un ion carbonium sera considérablement plus lente en présence d'un groupe voisin donneur d'électrons (17).

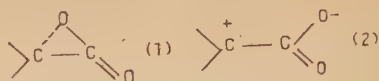
La réactivité des alcools β halogénés avec l'acide bromhydrique par exemple n'est pas compatible avec un mécanisme par ion carbonium. Dans le cas de la formation d'un ion carbonium, dans l'étape déterminant la vitesse, celle-ci en présence d'un atome d'halogène en β serait considérablement plus lente que celle d'un alcool non substitué, étant donné le fort pouvoir nucléophile de l'iode ou du brome qui s'oppose à la formation d'une charge positive sur le carbone.

En vue d'expliquer les réactivités observées on pense que la réaction des produits trans procède par un mécanisme (A), en une seule étape de fermeture de cycle qui fait intervenir une plus favorable énergie libre d'activation que le mécanisme (B) par ion carbonium.

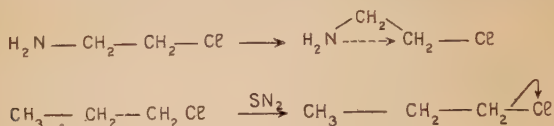
D'un autre côté les produits cis interviennent très probablement par un mécanisme par ion carbonium, la position cis du groupe voisin ne pouvant pas donner un intermédiaire cyclique avec inversion de configuration sur C α sans une tension essentiellement prohibitive.

Afin d'expliquer de nombreux mécanismes réactionnels divers auteurs ont fait intervenir des systèmes pontaux ; citons plus parti-

culièrement les travaux de Winstein (17), ceux de Prelog sur le passage d'un chlorure d'acide γ éthoxylé à l'ester éthylique γ chloré (21), ceux de Lucas (22) sur l'acétolyse des *p*-toluène sulfonates des butanes diols — 2-3. Le groupe voisin intervient même dans les réactions telles que la méthanolyse de l' α -bromopropionate de sodium (23). La forte réactivité de l'ion α -bromopropionate comparée à celle du bromure d'isopropyle permet en accord avec les mesures cinétiques de faire intervenir l'ion carboxylate dans l'élimination du brome selon le schéma (1) et non selon (2) :



Ainsi la vitesse d'élimination du chlore dans le chloro-1 amino-2 éthane est 10^5 fois plus rapide que dans le chlorure de propyle, selon :



Pour les réactions γ : $\text{C} \begin{array}{c} \diagup \text{C} \diagdown \\ \diagdown \text{C} \diagup \end{array} \text{---} \text{X}$ il y a synchronisme entre la formation et la rupture de liaison.

Les travaux cinétiques de Winstein et Grunwald (24) ont établi qu'il était possible d'introduire une variable L appelée force d'entraînement (driving force) due à la participation du groupe voisin dans l'étape déterminant la vitesse. La variable L est définie par l'équation : $L = RT \log (K_{\Delta}/K_c)$.

La force L peut être étudiée en se rapportant aux stabilités relatives des deux intermédiaires cationiques II et III. La condition nécessaire pour l'existence d'une force L positive due à la participation d'un groupe voisin est que la conversion de l'ion carbonium III en un cycle à 3 éléments II soit suivie par une diminution d'énergie libre. La force L observée représente la fraction de cette diminution d'énergie libre qui est déjà applicable aux états de transition.

Les auteurs ont préparé une série de cyclohexyl *p*-bromobenzène sulfonate et toluène sulfonate substitué en 2. L'étude de l'acétolyse de ces esters a donné les vitesses relatives d'ionisations de la liaison alkyl oxygène. Les vitesses comparées de solvolyses, k/k_H à 25° sont dans l'ordre suivant : trans I 1,120 ; trans O—Ac 0,305 ; trans Br $7,18 \times 10^{-2}$; trans O—CH₃ $5,28 \times 10^{-2}$; cis O—Ac $1,31 \times 10^{-4}$; trans Cl $0,94 \times 10^{-4}$; cis O—SO₂—C₆H₄—Br $1,6 \times 10^{-5}$; trans O—SO₂—C₆H₄—Br $1,4 \times 10^{-5}$ (k représente la somme $k_{\Delta} + k_c$ où k_{Δ} est la constante de vitesse spécifique pour l'ionisation A produisant

l'intermédiaire cyclique II et k_c la constante de vitesse spécifique pour l'ionisation B produisant l'ion carbonium ouvert III. (k_H est la constante de vitesse d'acétolyse de l'ester cyclohexylique non substitué).

L'étape d'ionisation déterminant la vitesse est la formation directe du cycle II (constante de vitesse k_Δ) dans le cas des groupes voisins trans I, Br, O — Ac et surtout la formation de l'ion carbonium III (constante de vitesse k_c) avec les groupes voisins trans — Cl et — O — SO₂ — C₆H₄ — Br et cis — O — SO₂ — C₆H₄ — Br et — O — Ac. La driving force L due aux groupes voisins en trans possède les valeurs suivantes exprimées en k cal./moles à 25° : I 8,85 ; O — Ac 4,60 ; Br 3,53 ; O — CH₃ 0,86.

D'autres travaux faisant intervenir l'effet des substitutions en α et β ont conduit Winstein et coll. (24) à l'établissement d'une force d'entraînement parfaitement insensible à la nature du solvant et du groupe éliminé. L_o varie principalement avec la nature du groupe voisin. Nous rapportons un tableau qui donne la mesure du caractère nucléophilique de divers groupes voisins :

Groupes voisins	L_o	K/K_H
— S — CH ₂ — CH ₂ OH.	13	1.10 ⁷
— I	8,7	1,6.10 ³
— NH ₂	8	1.10 ⁴
— O ⁻	6	1.10 ⁶
— Br	4,5	0,39
— OH, O — CH ₃	1,3	0,1

Pour les cas où les mesures cinétiques indiquent que l'ionisation s'effectue au moins partiellement par un mécanisme B, la constante de vitesse se rapporte à la vitesse de formation du carbonium ouvert III et ne donne aucun renseignement sur les étapes réactionnelles, suivies par III. L'ion III peut se refermer en II, il peut coordiner avec le réactif ou le solvant Z pour donner le produit (a) ou se réarranger en un nouvel ion (b) ou encore d'une autre façon.

Nous allons rapporter un certain nombre de résultats sur l'influence des groupes voisins sur des réactions de substitution et d'élimination en série cyclohexanique. Ces réactions se prêtant peu à des mesures cinétiques, nous n'en donnerons généralement qu'une interprétation qualitative.

Nous étudierons la participation de groupes voisins de caractère nucléophilique croissant dans divers types de réaction : déshalogénation, déshydratation, désamination. Nous comparerons autant que possible les réactions avec participation des isomères trans à celles des isomères cis procédant par la formation d'un ion carbonium ouvert.

PARTICIPATION DE LA FONCTION ALCOXY

A. — RÉACTIONS DE DÉSHALOGÉNATION

Déshalogénation par Ag^+ des halogéno-1 alcoxy-2 cyclohexane trans (32, 33). — L'obtention de ces composés est réalisée à partir des cyclènes selon le mode opératoire de Brunel (25) : action de l'iode sur les cyclènes en solution alcoolique en présence d'oxyde de mercure. D'autres agents halogénants positifs peuvent être utilisés (26, 27, 28). Il est bien établi que les composés ainsi préparés possèdent la configuration trans (29, 30).

La réaction de déshalogénation par l'ion Ag^+ est généralement considérée comme procédant par un mécanisme monomoléculaire. Pour Ingold et son école (9, 11, 12, 13) l'ion argent en présence de solvants hydroxylés posséderait une action spécifique : les investigations cinétiques montrent que lors de l'élimination de l'halogène, la liaison $\text{C} \rightarrow \text{X}$ est encore affaiblie par l'adsorption de $\text{R} - \text{X}$ sur la surface polaire de XAg déjà formé.

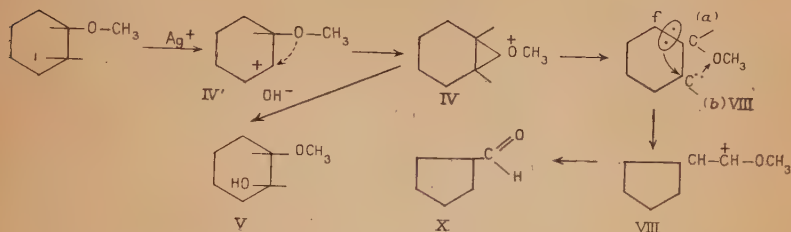
L'iodo-1 méthoxy-2 cyclohexane trans déshalogéné par le nitrate d'argent en milieu aqueux conduit au méthoxy-2 cyclohexanol à côté du méthylal cyclopentane. Pour identifier l'alcool formé, les alcools de référence sont préparés. L'alcool trans déjà connu est obtenu à partir du chloro-2 cyclohexanol trans (31) ou de l'époxy-1. 2 cyclohexane (27). L'alcool cis est préparé par hydrogénation au platine Adams de la méthoxy-2 cyclohexanone (34).

Le produit alcoolique obtenu dans la déshalogénation de l'iodo-1 méthoxy-2 cyclohexane trans est le méthoxy-2 cyclohexanol trans, résultat conforme à celui obtenu par Winstein dans la déshalogénation par l'acétate d'argent du bromo-1 méthoxy-2 cyclohexane trans (27).

Brunel (24) n'a pas signalé le produit carbonylé, constitué par du méthylal cyclopentane, obtenu dans cette réaction avec un rendement de 50 o/o. La formation simultanée d'un alcool trans et d'un produit carbonylé s'effectue par la compétition de deux réactions acido-basiques de substitution et d'élimination. La formation de l'alcool trans (V) est due à un mécanisme de substitution nucléophile avec double inversion où l'acide (IV) réagit avec les ions OH^- du milieu. La formation de produit carbonylé est due à un mécanisme de trans élimination, ou cis migration ou régression.

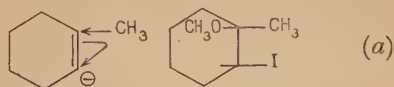
Dans le cas de l'iodo-1 méthoxy-2 cyclohexane trans, l'élimination de I^- tend à donner un acide (IV') réagissant au fur et à mesure de sa formation avec le groupe nucléophile en trans (IV). L'acide IV exerce un appel électronique sur les carbones C_a et C_b . Cette forme

ionique jointe à la tension du cycle hexanique encore augmentée par le cycle à trois éléments, permet la rupture de la liaison entre C_a et C_f ou C_c et C_b (VII). Le carbonium ou acide formé en dernier lieu sera plan et stabilisé par résonance (VIII). Il est à noter que le plissement du cycle en C_6 correspond à une accumulation électronique permettant une rupture dans cette région basique et facilitant la régression de cycle.



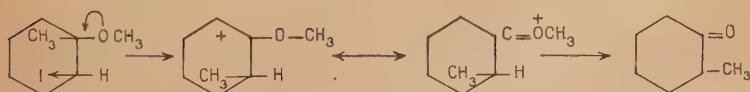
La déshalogénéation argentique de l'iodo-1 éthoxy-2 cyclohexane trans donne 80 o/o d'éthoxy-2 cyclohexanol trans (27, 31, 34) et 20 o/o de méthylal cyclopentane.

Déshalogénéation par l'ion Ag^+ du méthyl-1 iodo-2 méthoxy-1 cyclohexane trans. — Si nous considérons la polarisation de la molécule de méthyl-1 cyclohexène nous sommes conduits à assigner la configuration ci-dessous à son produit d'addition.



La déshalogénéation argentique de (a) conduit à la méthyl-2 cyclohexanone; cette réaction est comparable à celles signalées par Tiffeneau (35, 36, 37) sur les halohydrines.

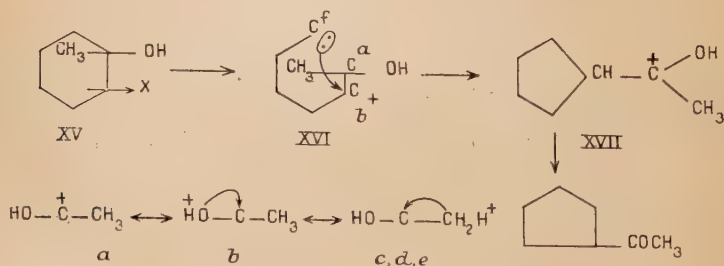
La formation de méthyl-2 cyclohexanone fait intervenir la cis migration du groupe méthyle. La charge initiale positive due à la polarisation permanente de la liaison $C \rightarrow I$ tend à déclencher le processus acido-basique avec migration cis (10, p. 52) de la base : CH_3 sur le carbonium après l'arrachement de I^- ; le groupe voisin OCH_3 en trans n'intervenant pas en donnant une forme pontale mais tendant à stabiliser le carbonium formé après la migration de CH_3 .



D'après les idées le plus souvent développées la différence entre les réactions du chloro-2 cyclohexanol trans et celles de son homologue 1 méthylé peut être due au fait que les groupes OH et Cl se repoussent mutuellement dans le premier cas alors que dans le deuxième la répulsion entre OH et Cl est contrebalancée par celle qui existe entre CH₃ et Cl. La configuration normale des deux composés peut dès lors différer, conduisant à la migration de groupes divers dans les deux cas : carbone du cycle pour le premier, méthyle pour le deuxième.

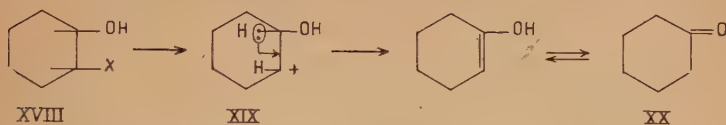
D'un autre côté, d'après Winstein et Grunwald, pour des groupes voisins tels que Cl et OH, les valeurs k/k_H sont constantes que C α et C β soient primaire, secondaire ou tertiaire. Pour le Cl voisin, les valeurs de k/k_H sont très proches de celles calculées pour k_c/k_H par la voie électrostatique. Pour l'hydroxyle voisin l'écart est plus grand mais non considérable. Quand k est de l'ordre de grandeur prévu pour k_c il n'est pas possible d'apprécier convenablement la part qui correspond au mécanisme A. Il est possible de conclure que k_c est au moins comparable à k_A . Ces résultats mettent en évidence le faible pouvoir nucléophilique d'un groupe hydroxyle voisin et malgré qu'un groupe CH₃ en β augmente quelque peu la force d'entraînement du groupe voisin il est permis de penser qu'en série cyclohexanique cet effet soit compensé par l'aptitude migratrice préférentielle du méthyl facilitant le mécanisme B par carbonium.

Dans la déshalogénation hydrique des méthyl halohydrines cis on a observé la formation d'éthylone cyclopentane (39). L'arrachement de l'halogène donne naissance à un carbonium sans que le groupe voisin OH en cis soit intervenu par sa force d'entraînement et sans que CH₃ qui se trouve du côté opposé au départ de l'halogène puisse prendre la place de ce dernier. Le processus acido-basique ne fera intervenir que l'acide C₆ attirant à lui les électrons de la liaison C_aC_f région à forte densité électronique (*a*, *b*, *c*, *d*, *e*) susceptible de jouer le rôle de base et provoquant la régression.



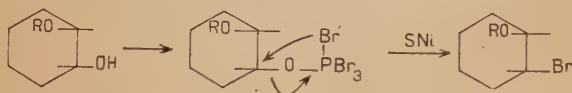
Le processus de trans élimination proprement dit ne se trouve vérifié que lors de la déshalogénation argentique des chlorhydrines cis non méthylées. (39). Dans (XVIII) le groupe voisin OH en cis ne

peut intervenir par sa driving force et l'arrachement du chlore donnant naissance à (XIX) sera concomitante au départ de l'hydrogène en trans (XX) ; dans ces conditions la cyclohexanone prend naissance.



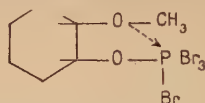
La déshalogénéation argentique du produit iodométhoxylé isolé selon la technique de Brunel (24, 25) à partir du méthyl-1 cyclohexène-3 et possédant une configuration (40, 41, 42) correspondant au méthyl-1 iodo-4 méthoxy-3 cyclohexane trans, conduit au méthyl-3 méthylal cyclopentane et à un méthyl méthoxycyclohexanol ; nous avons oxydé cet alcool en méthyl méthoxycyclohexanone que nous espérons caractériser par comparaison avec celles obtenues à partir des méthyl chlorocétones isomères de position. Cela a été impossible en raison de l'énolisation des olones intermédiaires (34).

Déshalogénéation par Ag^+ des bromo-1 alcoxy-2 cyclohexanes cis ou trans. — Nous avons essayé de préparer le bromo-1 alcoxy-2 cyclohexane cis par action de PBr_3 et de BrH sur les méthoxy-2 cyclohexanols cis et trans. L'action de PBr_3 en milieu benzénique à 60° sur un alcool peut se concevoir par plusieurs mécanismes (14, 50, 51, 52). Dans le cas des alcoxy-2 cyclohexanols trans nous pensons que la réaction procède principalement par un mécanisme $\text{S}_{\text{N}}1$. La première étape est constituée par la formation d'un ester halogéné, l'étape suivante fait intervenir un mécanisme $\text{S}_{\text{N}}1$, l'attaque par l'arrière pouvant être empêchée par le groupe voisin négatif.



La déshalogénéation argentique des dérivés bromés obtenus par cette voie nous a donné les méthoxy-2 et éthoxy-2 cyclohexanols trans ainsi que le méthylal cyclopentane accompagné d'une petite quantité de cyclohexanone. Les résultats nous ont conduit à donner aux dérivés bromés obtenus par action de PBr_3 sur les alcoxy-2 cyclohexanols trans une configuration préférentielle trans due probablement à un mécanisme $\text{S}_{\text{N}}1$, à côté d'un mécanisme par carbonium conduisant partiellement à un dérivé bromé cis responsable de la formation en petite quantité de la cyclohexanone. Les résultats sont identiques que la réaction soit effectuée ou non, en milieu pyridiné. La bromation du méthoxy-2 cyclohexanol cis par la même voie s'est révélée impossible : dans le cas de groupements voisins nucléophiles en cis, la

réaction Sn_i ne pourrait pas se produire en raison de l'existence d'un ester phosphorique stable se décomposant par chauffage.



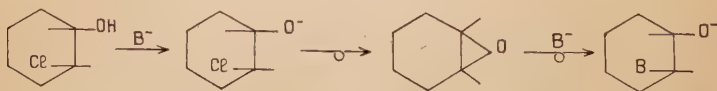
Il est à noter qu'un phénomène peut-être comparable se produit lors de l'action du chlorure de thionyle sur le N-diméthylamino-2 cyclohexanol cis (55).

Dans l'action de BrH à 40° Bé sur le méthoxy-2 cyclohexanol trans nous avons isolé 20 o/o de dérivé bromé dont la déshalogénéation conduit à la cyclohexanone. Les résultats permettent de penser à un mécanisme par carbonium très lent en présence du groupe OCH_3 trans. Le méthoxy-2 cyclohexanol cis n'a pratiquement pas réagi.

Déshalogénéation par les bases des halogéno-1 alcoxy-2 cyclohexanes trans. — L'iodo-1 méthoxy-2 cyclohexane trans est pratiquement inerte vis-à-vis des bases : dans l'action du sulfure de sodium à 120° pendant 6 heures on récupère le produit inaltéré ; le malonate d'éthyle sodé ne donne qu'un très faible arrachement d'iode ; l'action de la diméthylamine en solution benzénique à l'autoclave 12 heures à 150° sur l'iodo-1 méthoxy-2 cyclohexane trans a conduit au méthoxy-1 cyclohexène-2 ; la réaction est du type E_2 .

En présence du groupe voisin $-\text{OCH}_3$ en trans, l'attaque par l'arrière de l'halogène par la diméthylamine conduisant à une réaction de substitution avec inversion de Walden est empêchée ; dans ces conditions c'est une trans-élimination due au carbanion créé en α de l'halogène qui se produit.

C'est là une différence essentielle de comportement entre les composés halogéno-alcoylés et halogéno-hydroxylés. En effet, la déshalogénéation de la chlorhydrine trans par une base forte s'effectue selon la voie suivante :



Ce mécanisme ne peut évidemment pas être invoqué quand l'hydroxyle est bloqué par une fonction éther. Déjà le dérivé acétylé de la chlorhydrine trans ne réagit que très difficilement avec la N-diméthyl ou diéthylamine (47). La triéthylamine ne réagit pratiquement pas (48). Le même dérivé acétylé n'est que très faiblement substitué par chauffage à 140° avec de l'ammoniaque alcoolique et ne donne qu'un rendement médiocre avec la butylamine (49). Cette faible possibilité de réaction ne provient que : 1° d'un mécanisme bimoléculaire pur de substitution fortement gêné par le groupe

acétoxy en trans ; 2° d'un E₂ ; 3° d'un mécanisme de participation dû à l'oxygène basique obtenu dans une saponification préalable du groupe acétoxy par la base réagissante.

B. — RÉACTIONS DE DÉSHYDRATATION (34)

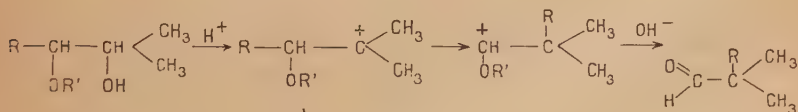
Nous avons effectué la déshydratation des méthoxy-2 cyclohexanols cis et trans en milieu acide se produisant par des mécanismes ioniques, ainsi que la pyrolyse de l'acétate du méthoxy-2 cyclohexanol trans faisant appel à la liaison hydrogène et au principe de cis-élimination.

Le chauffage du méthoxy-2 cyclohexanol trans avec l'acide sulfurique à 66° Bé conduit au méthylal cyclopentane (54). Dans des conditions identiques le méthoxy-2 cyclohexanol cis conduit à la cyclohexanone suivant un mécanisme par carbonium de trans-élimination.

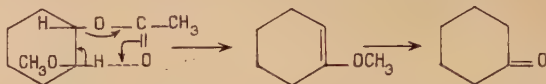


Le chauffage prolongé du cyclohexane diol-1-2 trans avec l'acide sulfurique normal conduit au méthylal cyclopentane alors que dans les mêmes conditions le cyclohexane diol cis reste inchangé (55) : l'apport de la driving force d'un groupe voisin en trans est plus favorable à la déshydratation selon un mécanisme (A), que la possibilité d'une trans-élimination proprement dite dans le composé cis selon le processus (B) par carbonium.

Divers essais de déshydratation acide ont été réalisés en série acyclique ; citons par exemple celle de l'éther monométhylque du diméthyl-1-1 éthylène glycol qui conduit à l'isobutyraldéhyde (10, p. 453). On a récemment étudié quelques réactions de ce type par chauffage avec l'acide formique (56). L'interprétation qui suit paraît rationnelle et rend compte des résultats expérimentaux.



La pyrolyse de l'acétate du méthoxy-2 cyclohexanol trans vers 550° conduit à la cyclohexanone (34).



La production de cyclohexanone se fait par l'intermédiaire d'une liaison hydrogène en cis par rapport à l'oxygène du carbonyle dans le reste acétique par cis-élimination.

C. — RÉACTIONS DE DÉSAMINATION NITREUSE

La réaction de Leuckart (57) sur la méthoxy-2 cyclohexanone conduit à la méthoxy-2 cyclohexylamine (58). L'amine méthoxylée obtenue ne donne pas de complexe cuivrique avec l'hydroxyde de cuivre (59) montrant bien que l'union avec le cuivre se fait par l'intermédiaire des hydroxyles libres.

Divers auteurs ont montré que la réaction de Leuckart conduisait au mélange des stéréoisomères avec prédominance de l'isomère cis (58, 60, 61, 62). L'action du diméthyl formamide (63) sur la cyclohexanol-1 one-2 conduit au mélange de N-diméthyl amino-2 cyclohexanol cis et trans riche en cis (64, 65, 66). Par analogie nous pensons que la méthoxy-2 cyclohexylamine obtenue dans la réaction de Leuckart possède d'une façon prédominante la configuration cis.

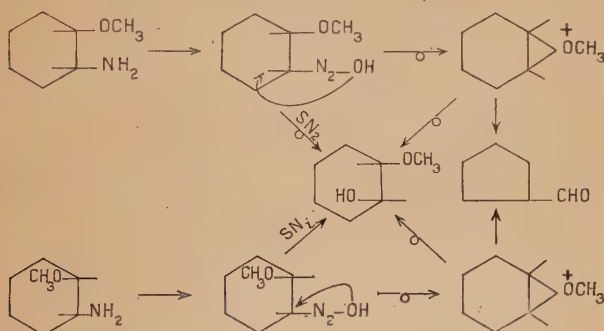
Nous avons effectué la désamination nitreuse sur le mélange riche en cis des méthoxy-2 cyclohexylamines. Nous avons obtenu 90 o/o d'un seul dérivé carbonylé le méthylal cyclopentane et 10 o/o d'un seul dérivé alcoolique le méthoxy-2 cyclohexanol trans. Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus dans la désamination nitreuse des amino-2 cyclohexanols cis (67) et trans (30, 68, 69). Ces deux stéréoisomères conduisent à un seul dérivé carbonylé le méthylal cyclopentane. L'amino-alcool trans conduit également au cyclohexane diol-1-2 trans à côté d'une faible quantité d'époxy-1-2 cyclohexane (69). Le produit alcoolique de configuration vraisemblablement trans obtenu dans la désamination nitreuse de l'amino-alcool cis n'a pas été isolé.

Ces faits ainsi que par exemple la conservation de l'activité optique dans la désamination nitreuse de la mentylamine gauche (70) ou du diphenyl-1-1 amino-2 propanol droit (71) inclinent à penser que la désamination nitreuse ne se produit pas toujours suivant un processus uniquement monomoléculaire. Bartlett et Knox (72) ont par ailleurs étudié quelques dérivés en 1 de l'apocamphane. Il ne peut se produire avec une telle structure de réaction faisant intervenir un processus avec inversion de Walden pas plus qu'un mécanisme monomoléculaire par manque de coplanéité du carbonium. Pourtant l'amino-1

apocamphane réagit malgré tout avec l'acide nitreux pour donner l'apocamphanol-1 et avec le chlorure de nitrosyle pour donner le chloro-1 apocamphane.

En série cyclohexanique on peut se demander si la décomposition du diazoïque intermédiaire (73) pour être très rapide ne procède pas par un mécanisme SN_2 ou SN_i dont le sens serait dirigé par la configuration du groupe voisin.

Dans le cas des composés cis il s'agirait d'une véritable inversion de Walden alors que pour les composés trans le groupement voisin nucléophile rendant difficile l'approche par l'arrière de l'ion négatif, la rétention serait due à un mécanisme SN_i :



Qu'il s'agisse du dérivé cis ou trans, l'ion intermédiaire conduisant à la régression est commun. On pourrait penser que dans le cas de produits actifs sur la lumière polarisée les produits alcooliques provenant d'une réattaque de cet ion pontal seraient racémisés alors que ceux venant d'une substitution directe suivant SN_2 pour le composé cis et SN_i pour le composé trans seraient susceptibles de conserver l'activité optique avec inversion ou rétention de la configuration.

Nous pensons aussi que plus simplement il peut s'agir dans les deux cas d'un mécanisme par carbonium. La nature de la liaison carbone-azote du diazoïque est particulièrement apte à fournir un carbonium, même si toutes les conditions de formation de ce dernier ne sont pas réalisées, et également en présence d'un groupement voisin nucléophile.

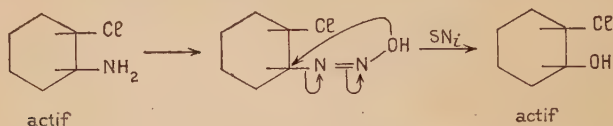
Il est difficile de ramener la désamination nitreuse au cas plus général des processus monomoléculaires. On peut ainsi s'expliquer l'identité réactionnelle des amino-2 cyclanols cis et trans.

La désamination nitreuse des amino-2 cyclopentanols cis (67) et trans (74) conduit à la cyclopentanone. A partir du dérivé trans on a aussi isolé l'époxy-1-2 cyclopentane et le cyclopentane diol-1-2 trans (74). Dans le cas du cycle à 5 éléments, l'ion pontal, ou le carbonium

coplanaire provenant de la décomposition du diazoïque ne peuvent conduire qu'à un seul produit carbonylé, la cyclopentanone.

La désamination nitreuse de la phénoxy-2 cyclohexylamine obtenue par action du formamide sur la phénoxy-2 cyclohexanone conduit au méthylal cyclopentane à côté du phénoxy-2 cyclohexanol trans.

Il est à noter que la chloro-2 cyclohexylamine *cis* active conduit par désamination nitreuse au chloro-2 cyclohexanol *cis* actif (109). Ce résultat permet de penser qu'il s'agit d'un mécanisme SN_1 pouvant se produire en *cis*; Cl n'intervient pas comme groupement voisin nucléophile sa polarisabilité étant trop faible.



Pour Dewar (75) un important facteur des réactions en série cyclohexanique pourrait être la non planéité et la rigidité relative du cycle en C_6 . Par exemple la forme la plus stable du 1-2-dichlorocyclohexane trans peut être la structure en chaise et il peut exister un empêchement stérique spécifique pour le remplacement SN_2 de l'un des chlores, analogue à celui du chlorure de néopentyle. Par contre la réaction monomoléculaire peut prendre place avec rétention de configuration : bien que l'ionisation donne naissance à un ion carbonium, les deux côtés de celui-ci ne sont pas équivalents, le groupe de départ ayant précédemment adopté une position de tension stérique minima ; cette configuration du cycle persistera quelques instants, l'interconversion des diverses formes géométriques demandant une appréciable énergie d'activation et la seconde étape de la réaction SN_1 si rapide pourra donner un produit dans lequel la configuration sera conservée.

On pourrait également songer d'une façon plus générale, à une induction asymétrique due à la présence du second carbone asymétrique n'intervenant pas dans la réaction.

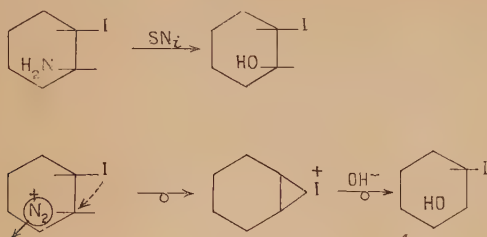
L'obtention du chloro-2 cyclohexanol *cis* *actif* dans la désamination nitreuse du chloro-2 amino-1 cyclohexane *cis* *actif* est à l'appui d'un mécanisme SN_1 et en accord avec les données cinétiques de Winstein et Grunwald (23) montrant la non participation du chlore élément très électro-négatif mais de faible polarisabilité.

La désamination nitreuse des iodamines-1-2 de configuration trans substituées ou non conduit à des résultats comparables à ceux rapportés pour les dérivés alkoxyés. Les travaux des auteurs précédents ont fait apparaître la forte participation de I notamment dans la solvolysé de l'iodochlorure d'isobutylène comparée à celle du chlorure de tertibutyle. Ils ont également étudié l'influence du changement de solvant sur ces réactions, et ont trouvé que le passage

du dioxane aqueux à 48,6 o/o à l'éthanol à 80 o/o à 35° augmentait la vitesse de solvolysé du chlorure de tertiobutyle par un facteur de 19,7 et celui de l'iodochlorure d'isobutylène par un facteur égal à la moitié 9,7.

La faible sensibilité de ce dernier composé au changement de solvant est en accord avec un mécanisme de participation par analogie avec les effets solvants dans des réactions intramoléculaires.

L'obtention de l'iodhydrine trans à partir de l'iodamine trans peut s'effectuer suivant les deux modes :



PARTICIPATION DE LA FONCTION HYDROXY

Nous nous bornerons à une étude très rapide, les chlorocyclanols et les amino-alcools ayant fait l'objet de mémoires et communications antérieurs (30, 39, 42). Nous donnerons quelques interprétations des mécanismes de réaction.

A. — RÉACTIONS DE DÉSHALOGÉNATION

Déshalogénation par l'ion Ag^+ (30, 55, 76, 77). — Un mécanisme identique à celui invoqué pour la déshalogénation des halogéno-alcooxycyclanes préside à la déshalogénation des halogéno-cyclanols : l'acide Ag^+ agit directement par une adsorption de face de l'halogène, l'élimination étant facilitée par l'apport électronique du groupe voisin en trans ou suivant un mécanisme B pour le composé cis. Les résultats obtenus sont absolument comparables à ceux qui viennent d'être rapportés.

Déshalogénation hydrique (55). — Divers auteurs ont étudié les vitesses de réaction des chlorhydrines avec les ions hydroxydes (78 à 86). Des mesures cinétiques ont également été effectuées en série cyclopentanique et cyclohexanique (30, 55).

L'étude des vitesses de réaction fait apparaître divers points importants :

1° L'hydrolyse effectuée en présence d'oxyde de zinc, en suppri-

mant l'action de ClH libéré, suit un régime du premier ordre. Si a est le poids initial de chlorhydrine, x celui de la chlorhydrine transformée au temps t on aura : $K_1 = \frac{1}{t} \log \frac{a}{a-x}$. Ce résultat est particulièrement net dans la série cyclopentanique ; du point de vue qualitatif on n'obtient pas de réaction de transposition. Le produit de configuration cis reste pratiquement inaltéré.

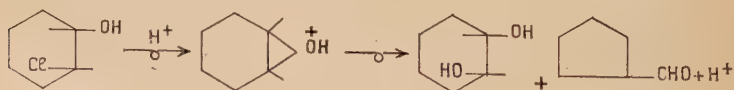
En ce qui concerne le cours actuel des réactions Sn_1 il semble que la tendance du milieu réactionnel à solvater l'élément à éliminer de façon à produire un ion carbonium solvaté, peut être considéré comme la driving force de la réaction. Les solvolyses effectuées en présence d'un gros excès de solvant sont cinétiquement du premier ordre puisque la concentration du solvant ne change pas d'une façon appréciable durant la réaction.

Dans le cas qui nous occupe le processus monomoléculaire donne naissance non pas à un ion carbonium mais à un pont oxonium favorisé encore par la légère acidité du milieu. Le diol trans obtenu provient de la réattaque de l'ion pontal intermédiaire par les ions OH du milieu.

2° L'hydrolyse effectuée sans oxyde de zinc suit un régime dont la molécularité est moins nettement définie. Si nous considérons les données expérimentales, aucune des deux formules définissant K_1 (voir ci-dessus) ou $K_2 = \frac{1}{t} \cdot \frac{x}{a(a-x)}$ ne nous donne des séries de valeurs comprises dans un intervalle suffisamment étroit pour être entièrement satisfaisant. Les produits d'hydrolyse dépendent nettement de la concentration en protons. Les résultats sont moins nets dans la série en C_6 et cela confirme l'idée que la structure cyclohexanique permet plus de possibilités d'évolution de la réaction en raison de l'intervention de réactions de régression non observables en série cyclopentanique.

Le chloro-2 cyclopentanol trans donne exclusivement la réaction de remplacement nucléophile et conduit au cyclopentane diol 1.2 trans, l'isomère cis restant inaltéré.

En série cyclohexanique la réaction est plus complexe car à côté de la réaction de substitution il se produit une forte proportion de régression à condition que le pH soit suffisamment bas : il y a alors compétition entre la basicité du cycle en C_6 lui-même donnant la régression et celle des ions OH^- du milieu donnant la substitution.

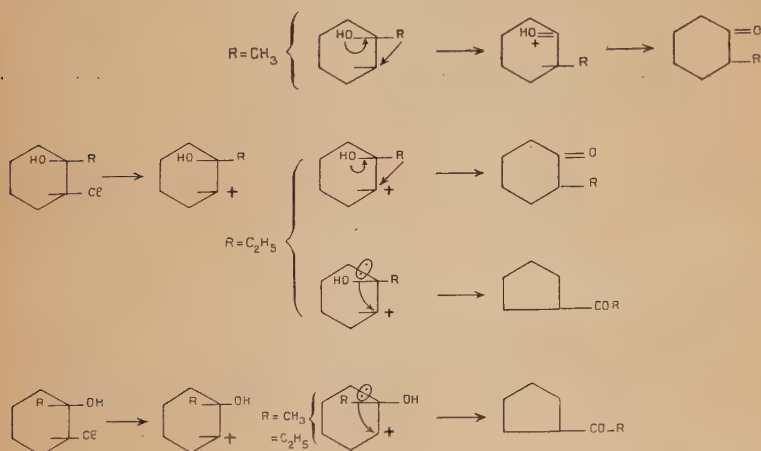


L'isomère cis reste pratiquement inaltéré, l'effet de solvation de l'eau étant par lui-même trop faible pour produire en l'absence de la

participation du groupe voisin, l'arrachement du chlore. Les ions Ag^+ permettent l'élimination et conduisent à la cyclohexanone.

La méthyl chlorhydrine trans donne par déshalogénéation hydrique la méthyl-2 cyclohexanone à côté de traces d'éthylone cyclopentane. Le mécanisme est identique à celui indiqué pour la déshalogénéation argentique du produit méthoxylé correspondant, la migration du méthyle étant le phénomène essentiel. On comprend que l'homologue éthylé donne une proportion plus importante de produit de régression. La régression en cétone cyclopentanique est due à la rupture du cycle, elle-même permise par une forte accumulation électronique sur le carbone supportant l'hydroxyle et la chaîne alkyl ; l'effet inductif de l'éthyl est plus grand que celui du méthyl.

Les méthyl et éthyl chlorhydrines cis donnent exclusivement la réaction de régression. La réactivité de ces produits peut être expliquée par l'accumulation électronique apportée sur le carbone en α de l'halogène par la chaîne alkyl et l'hydroxyle, facilitant l'élimination du chlore. Dans ce cas la migration cis de la chaîne alkyl est prohibée.

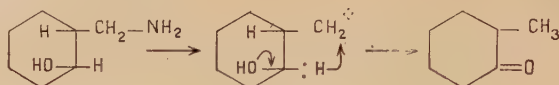


Déshalogénéation par les bases. — En présence d'une base forte B^- , l'hydroxyle groupement voisin à faible pouvoir nucléophile devient o^- groupement voisin à forte driving force, il ne s'agit plus des mêmes réactions.

B. — Réactions de désamination nitreuse. — La désamination nitreuse des amino-2 cyclohexanols cis et trans a été envisagée lors de l'étude des homologues méthoxylés correspondants (30, 34, 67). Quelques amino-alcools extranucléaires ont été étudiés.

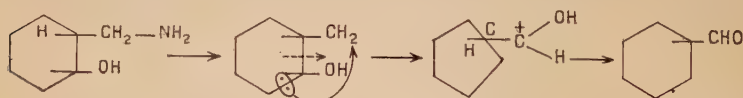
L' amino méthyl-2 cyclohexanol trans, conduit à la méthyl-2 cyclo-

hexanone et au méthylol-2 cyclohexanol. Le schéma suivant semble valable et fait intervenir la migration cis d'un hydride sur le carbonium (99, 120).

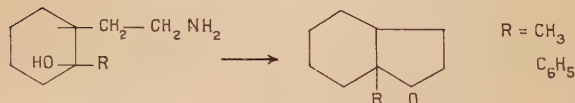
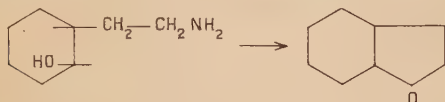


La réaction se produit avec conservation de l'activité optique, un des carbones asymétriques n'étant pas touché dans la réaction. Lorsque l'hydrogène négatif est remplacé par un méthyle, l'éloignement du carbonium ne permet probablement pas la migration de ce groupement et c'est la réaction de substitution qui se produit.

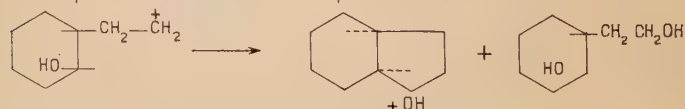
L'amino méthyl-2 cyclohexanol cis conduit au méthylalcyclohexane. L'absence du groupe négatif en cis entraîne la coupure du cycle dans la région où l'accumulation électronique permet cette réaction.



Nous avons obtenu les résultats suivants pour les homologues supérieurs dans la série trans (34).



en adoptant le schéma suivant après diazotation :



Ces réactions d'hétérocyclisation se font sans inversion de Walden ; l'hétérocycle doit posséder la structure trans de départ.

PARTICIPATION DE LA FONCTION O-

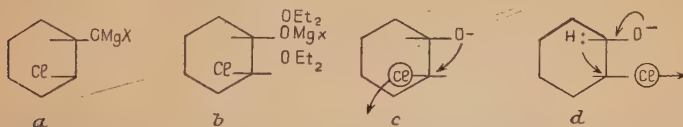
De nombreux auteurs ont étudié la déshalogénéation par les bases des halohydrines. Nous nous bornerons à envisager le cas de la

désalogénation par chauffage du dérivé magnésien (fusion) et à donner quelques points de vue sur cette réaction.

DÉSALOGÉNATION MAGNÉSIEENNE

L'étude de la désalogénation magnésienne des halohydrines alicycliques est principalement l'œuvre de Tiffeneau (37). Ses recherches ont établi plusieurs points fondamentaux : 1° réaction du magnésien sur l'hydroxyle conduisant à la formation d'un dérivé halogéno-magnésien régénérant l'halohydrine initiale par hydrolyse (les dérivés halogéno-alcoylés sont inertes vis-à-vis des magnésiens) ; 2° rôle de la configuration spatiale de l'halohydrine initiale sur le cours de la désalogénation.

Considérons le magnésien du chloro-2 cyclohexanol trans (*a*) où — MgX encore acide fixe des électrons : le magnésien n'est stable que sous la forme (*b*) solvaté par les molécules d'éther. Le phénomène de la fusion provoquant le départ de l'éther donne naissance à la base forte (*c*) pour le dérivé trans et à la base forte (*d*) pour le dérivé cis conduisant à la cyclohexanone.



L'époxyde formé en (*c*) peut en présence de MgXCl se réarranger en méthylal cyclopentane rappelant l'isomérisation de l'époxyde sur l'alumine (87) ou d'autres acides (88).

A l'appui de ce mécanisme nous avons obtenu le méthylal cyclopentane par distillation de l'époxy-1-2 cyclohexane sur le chlorure de magnésium anhydre agissant comme acide au sens de Lewis (89).

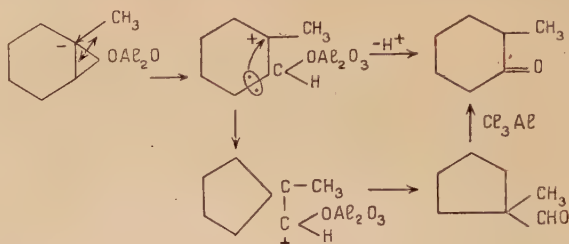


La désalogénation magnésienne nous conduit à établir un rapprochement avec l'isomérisation des époxydes sur acide de Lewis. Les résultats sont en parfait accord quand il s'agit des époxydes bisecondaires puisque la désalogénation magnésienne de la chlorhydrine trans conduit au méthylal cyclopentane ainsi que l'isomérisation de l'époxy-1-2 cyclohexane sur chlorure de magnésium anhydre.

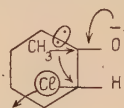
Rappelons les résultats obtenus d'une part dans la désalogénation magnésienne de la méthylchlorhydrine trans et dans l'isomérisation du méthyl-époxyde sur alumine ou thorine.

Tiffeneau a effectué cette dernière réaction et a obtenu la méthyl-2

cyclohexanone à côté du méthyl-1 méthylal-1 cyclopentane (35) résultat parfaitement logique si l'on considère la polarisation du méthyl-époxyde.

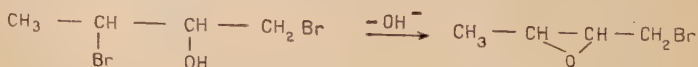


Des auteurs ont montré que le méthyl-1 méthylal-1 cyclopentane pouvait s'isomériser par acide de Lewis pour donner un isomère plus stable, la méthyl-2 cyclohexanone (90). Dans la déshalogénéation magnésienne de la méthyl-chlorhydrine trans Tiffeneau (37) a établi que l'éthylone cyclopentane était obtenue à l'exclusion de tout autre produit; ce composé se forme probablement par le mécanisme suivant :



Lors de la fusion l'apparition de O^- crée une région fortement nucléophile susceptible de procéder par régression à l'élimination de l'halogène en donnant un composé de structure stable, l'éthylone cyclopentane. La déshalogénéation magnésienne de l'éthyl chlorhydrine trans conduit par le même processus à la propylone cyclopentane. Il ne semble pas qu'il faille faire intervenir le passage par une forme époxydique intermédiaire.

En série acyclique une substitution méthyl augmente la vitesse de déshalogénéation des chlorhydrines et donne naissance à des époxydes. L'effet bénéfique d'une substitution alkyl sur la fermeture d'un cycle oxydique est illustré par la formation de l'oxyde le plus substitué XII à partir de l'halohydrine XI qui porte des Br primaire et secondaire.



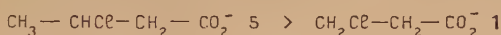
XI

XII

D'autres fermentures de petits cycles classiques montrent l'effet d'augmentation de vitesse apporté par un groupe CH_3 en α . Ainsi dans le cas de la cyclisation de l'éthylène imine dans l'eau à 25° les réactivités relatives sont :

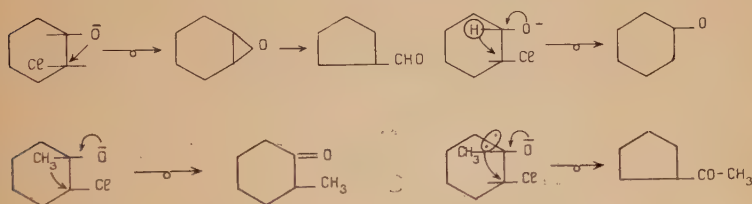


Dans la formation d'une β lactone on a également dans l'eau à 70° :

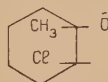


Dans le cas qui nous occupe il est vraisemblable que la réaction favorisée est la régression de cycle ; nous savons que l'obtention du méthyl époxyde par l'action de la soude sur la méthyl chlorhydrine trans se fait avec des rendements inférieurs à ceux observés pour la chlorhydrine trans non substituée. D'autre part dans la déshalogénéation magnésienne la présence des acides ClMg^+ et Cl_2Mg ne favorise pas la formation d'un cycle oxydique.

En résumé dans la déshalogénéation magnésienne l'apparition de l'oxygène basique O^- déclenche une véritable inversion de Walden, en mobilisant un hydride dans le cas de la chlorhydrine cis, un méthyl ou un éthyl dans les méthyl ou éthyl chlorhydrines cis, le cycle pour les méthyl et éthyl chlorhydrines trans. Il faut que cet élément (H^- , CH_3^- , C_2H_5^- , accumulation électronique du cycle) se trouve en trans par rapport à l'halogène à éliminer.



Dans la déshalogénéation argentique de la méthyl chlorhydrine trans, le phénomène primaire est l'arrachement de l'halogène par l'ion Ag^+ donnant naissance à un ion carbonium sans qu'un élément fortement nucléophile n'ait dirigé la réaction. Dans la déshalogénéation magnésienne la forme :



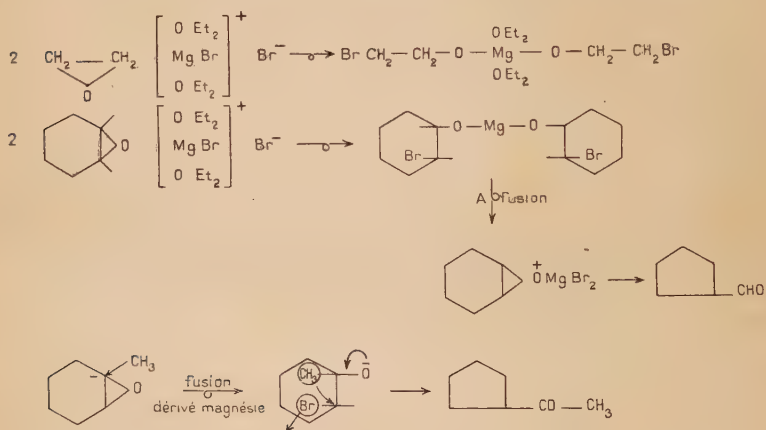
est l'étape primaire de la réaction et dirige l'élimination de Cl suivant la régression en même temps que l'ion acide MgX^+ participe à l'arrachement de l'halogène.

Nous avons vu que la déshalogénéation magnésienne des chlorhydrines pouvait se rapprocher de l'isomérisation des époxydes sur acide de Lewis tout au moins pour les composés non substitués. Le rapprochement est plus étroit encore avec l'action des organo-magnésiens sur les époxydes. Les réactifs de Grignard réagissent avec les

époxydes pour donner des produits qui semblent être formés par attaque du carbanion sur l'atome de carbone le moins substitué.



Une étude poussée de la transformation a révélé que le processus est différent de bien des réactions de Grignard parce qu'une molécule d'halogénure de magnésium est probablement le réactif essentiel. L'addition d'une molécule de bromure d'éthyl magnésium sur une molécule d'époxyéthane donne un complexe d'addition qui est le même que celui obtenu en faisant passer l'époxyéthane dans une solution étherée de bromure de magnésium (92, 93, 94, 95). Apparemment la première molécule d'époxyéthane réagit presque exclusivement avec le bromure de magnésium en équilibre avec le réactif de Grignard et le diéthyl magnésium pour former un complexe d'addition. L'hydrolyse du mélange réactionnel donne 60 à 70 o/o de la bromhydrine.



L'ouverture par Br^- doit se faire d'une façon prédominante sur le carbone supportant la charge $+$; d'autre part l'ouverture du méthyl époxyde par les agents basiques se fait en trans (96) ; l'éthérate de bromure de magnésium existe probablement sous forme ionisée et réagit par ouverture de l'époxyde par son agent nucléophile Br^- selon la coupure prédominante que nous avons indiquée, conduisant à la méthyl-bromhydrine trans dont le réarrangement ultérieur par fusion donnera l'éthylone cyclopentane.

Lorsqu'il s'agit d'halohydrine non substituée la déshalogénéation

magnésienne est équivalente à l'isomérisation de l'époxyde bisecondaire sur acide de Lewis et à l'action de l'éthérate de bromure de magnésium sur ce même époxyde. Pour la méthyl halohydrine trans, la déshalogénéation magnésienne est presque intégralement l'équivalente de l'action de l'éthérate de bromure magnésium sur le méthyl-époxyde. Dans ce dernier cas les résultats sont moins nets : lors de l'étape d'ouverture du pont époxydique par l'agent nucléophile il peut se produire une alternative au moins partielle (98). C'est ainsi que Tiffeneau (97) a obtenu une forte proportion de méthyl-bromhydrine trans caractérisée par sa déshalogénéation magnésienne en éthylone cyclopentane, à côté d'autres méthyl-bromhydrines conduisant par déshalogénéation magnésienne à la méthyl-2 cyclohexanone et au méthyl-1 méthylal cyclopentane. On peut aussi se demander si ces produits ne proviendraient pas d'une petite quantité de méthyl-époxyde résiduel s'isomérisant lors de la fusion du dérivé magnésié.

B. — DÉCOMPOSITION PAR CHAUFFAGE

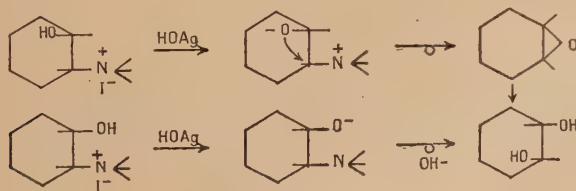
DES HYDROXY-2 TRIMÉTHYL CYCLOHEXYL AMMONIUMS CIS ET TRANS.

Wilson et Read (99) ont montré que le chauffage prolongé en milieu aqueux et en présence d'hydroxyde d'argent du dérivé trans conduisait au cyclohexane diol trans ; il est à noter qu'en opérant sur le même composé actif sur la lumière polarisée, on observe une racémisation.

Nous-mêmes à partir de l'iodométhylate trans $F = 214^\circ$ avons retrouvé uniquement le cyclohexane diol-1-2 trans. Parallèlement la décomposition de l'iodométhylate cis $F = 237^\circ$ donne dans les mêmes conditions le cyclohexane diol-1-2 trans. L'iodométhylate cis est obtenu par action de l'iodure de méthyle sur le N-diméthyl amino-2 cyclohexanol cis (64).

La rupture de la liaison $\text{>C}-\text{N}^+\text{<}$ se retrouve dans de nombreux cas et tout particulièrement pour des dérivés possédant un reste benzyl (100, 101, 102).

En ce qui concerne le passage de l'iodométhylate trans au cyclohexane diol-1-2 trans nous pensons que le mécanisme de la réaction est le suivant :



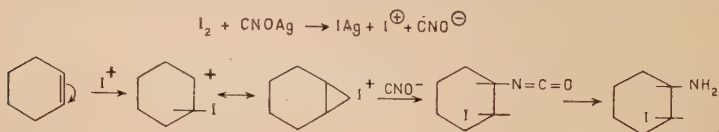
Dans le cas du dérivé trans l'odeur d'époxyde est nettement perçue au cours de la réaction et le dégagement de l'amine est terminé au bout de 8 heures. Pour le dérivé cis il a fallu 24 heures pour obtenir la décomposition de l'iodométhylate et le rendement en cyclohexane diol-1-2 trans est inférieur à celui obtenu à partir de l'iodométhylate trans. Nous pensons que l'iodométhylate cis conduit à un diol trans par un simple processus d'inversion bimoléculaire, tandis que pour le dérivé trans le groupe voisin sous sa forme O⁻ fortement nucléophile participe à la rupture de la liaison carbone-azote. Dans ces deux réactions il n'a pas été trouvé de dérivé carbonylé. On observe un résultat identique avec l'hydroxyde du méthoxy-2 triméthylcyclohexylammonium trans conduisant au méthoxy-2 cyclohexanol trans.

PARTICIPATION DE LA FONCTION AMINE

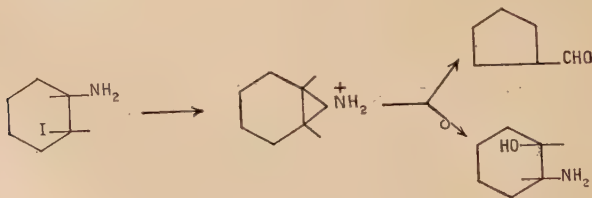
Avec l'étude de la participation de la fonction amine, nous abordons un groupement dont l'apport nucléophile est considérable. Nous envisagerons tout particulièrement les réactions de déshalogénéation des isomères cis et trans les uns et les autres très réactifs, vraisemblablement grâce à l'existence de formes ioniques intermédiaires.

RÉACTIONS DE DÉSHALOGÉNATION

Déshalogénéation argentique des isomères trans. — La réaction de Birckenbach, action du cyanate d'argent et de l'iode sur le cyclohexène (103) conduit après hydrolyse chlorhydrique de l'iodo-1 isocyano-2 cyclohexane obtenu à l'iodo-1 amino-2 cyclohexane trans.



La déshalogénéation de l'iodo-1 amino-2 cyclohexane trans par le nitrate d'argent donne naissance au méthylal cyclopentane et à l'amino-alcool trans correspondant :



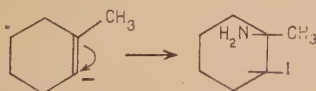
Le chloro-1 amino-2 cyclohexane trans conduit également à l'aldéhyde de régression.

Le mécanisme est le même que celui qui a été invoqué pour les dérivés alcoxy ou hydroxy halogénés bisecondaires, de structure trans, la réaction étant là encore facilitée par la forte polarisabilité du groupe NH_2 . Il est à remarquer que le cycle de l'éthylénimine s'ouvre rapidement en solution aqueuse pour produire l'amino-2 éthanol.

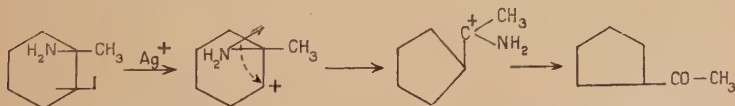
Cette réaction se produit en solution acide en présence d'acide nitrique ou sulfurique; elle est particulièrement rapide pour un pH neutre ou alcalin. Par exemple le chlorure de méthyl-1 (β hydroxy-éthyl) 1-éthylénimonium est hydrolysé à un pH de 8 pour donner la N-méthyl-diéthanolamine. La vitesse et le processus d'hydrolyse des composés de ce type varient avec la nature des substitutions sur le cycle (115, 116, 117, 118).

L'addition des hydracides sur les épamines permet d'atteindre les halogénoamines, technique faisant ressortir l'analogie entre ces composés et les halohydrines. Du point de vue de la stabilité cette comparaison n'est plus valable; en effet, l'halogène voisin de la fonction amine possède une telle mobilité que l'isolement de ces produits est quelquefois difficile, ces composés se cyclisant immédiatement pour donner soit des épamines, soit des pipérazines substituées.

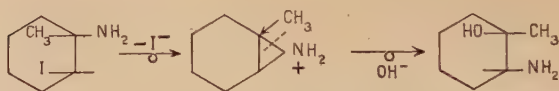
Ces faits sont à l'appui du mécanisme qui vient d'être indiqué pour la déshalogénéation de l'iodo-1 amino-2 cyclohexane trans. Les iodo-1 méthyl-2 et éthyl-2 cyclohexanes trans sont préparés à partir des méthyl-1 et éthyl-1 cyclohexènes par addition du cyanate d'argent et de l'iode.



La déshalogénéation argentique donne l'amino-alcool correspondant avec permutation de la fonction aminogène, à côté de l'éthylone cyclopentane. L'accumulation électronique sur le carbone supportant le méthyle et la fonction amine permet la régression lors de l'arrachement de l'halogène.



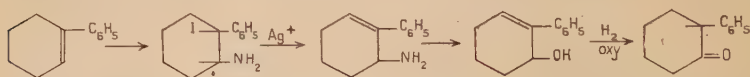
La formation du méthyl-1 amino-2 cyclohexanol trans nous incline à penser que l'intermédiaire de la réaction de substitution est une forme épamine transitoire dont l'ouverture par les ions OH^- se fait suivant le sens prévu par la théorie.



Cet amino-alcool a été identifié avec celui obtenu dans l'action de l'ammoniac sur le méthyl époxyde (59). Il est également obtenu par hydrolyse acide du méthyl-1 cyclohexène-1-2-imine (121).



L'addition de l'iode et du cyanate d'argent sur le phényl-1-cyclohexène conduit à des résultats différents (30). En effet, l'iodamine obtenue se déshalogène spontanément pour donner une amine éthylénique identifiée comme suit :



Déshalogénation des isomères cis. — En série cyclanique l'halogénéation par le pentachlorure de phosphore des amino-alcools trans conduit aux chloramines correspondantes de configuration cis (30, 105, 132). Le chlorure de thionyle donne le remplacement avec inversion de Walden sur les amino-alcools 1-2 trans N-substitués ou à fonction amine extranucléaire. C'est ainsi que le N-diméthylamino-cyclohexanol trans conduit à la chloro-2 N-diméthylcyclohexylamine cis (106) alors que l'amino-2 cyclohexanol trans reste inchangé (105). Nous-mêmes avons obtenu la chloro-2 N-méthylcyclohexylamine cis par action du chlorure de thionyle sur le N-méthylamino-2 cyclohexanol trans, ainsi que la chloro-2 (amino méthyl) 1 cyclohexane cis à partir de l'(amino méthyl)-1 cyclohexanol-2 trans. Par contre, à partir de l'(amino-éthyl)-1 cyclohexanol-2 trans un produit de cyclisation a été obtenu : le perhydrindol (121). Cette réaction diffère de la désamination nitreuse de l'(amino-éthyl)-1 cyclohexanol-2 trans conduisant à l'hexahydrocoumaranne (34).

Les amines 2-halogénées suivantes ont été préparées par action de PCl_5 (28, 107, 108).

a) amines primaires non substituées sur le carbone halogéné :

Méthyl-1 chloro-3 amino-2 cyclopentane

Chloro-2 amino-1 indane

Chloro-2 amino-1 cyclohexane (actif)

Chloro-2 amino-1 cyclooctane.

b) amines secondaires non substituées sur le carbone halogéné :

Chloro-2 N-méthylamino-1 cyclohexane

Chloro-2 N-méthylamino-1 cycloheptane.

c) amines tertiaires non substituées sur le carbone halogéné :

Chloro-2 N-diméthylamino-1 cyclohexane.

d) amines avec substituant sur le carbone halogéné :

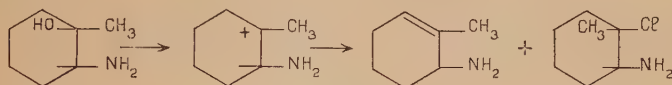
Méthyl-2 chloro-2 amino-1 cyclohexane racémique

Méthyl-2 chloro-2 amino-1 cyclohexane (actif)

Ethyl-2 chloro-2 amino-1 cyclohexane

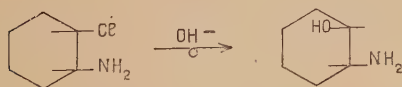
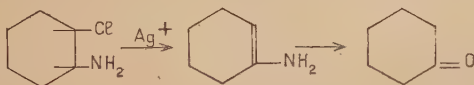
Diméthyl-1-2 chloro-2 amino-1 cyclohexane (107).

Dans le cas des dérivés à halogène secondaire le rendement en amine halogénée est diminué (108).



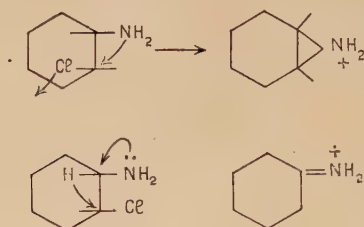
Sur un hydroxyle tertiaire la réaction de PCl_5 se fait par l'intermédiaire d'un ion carbonium dont la formation est facilitée par l'apport des doublets de liaison de l'hydrogène en trans. Dans ces conditions une forte proportion de produit d'élimination prend naissance, le méthyl-6 amino-1 cyclohexène-5, à côté du produit de remplacement.

Désalogenation argentique. — Le chloro-2 amino-1 cyclohexane cis conduit par action du nitrate d'argent en solution aqueuse à la cyclohexanone, à côté de l'amino-2 cyclohexanol trans (109, 110) : on peut penser que l'amino-2 cyclohexanol trans se forme par l'intermédiaire d'une substitution bimoléculaire directe, le passage par une forme épamine intermédiaire étant vraisemblablement prohibé dans le cas des isomères cis.



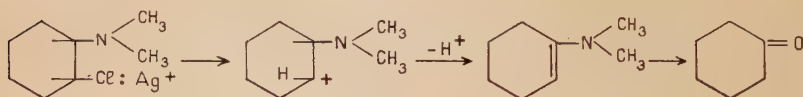
Désalogenation hydrique. — Le chloro-2 amino-1 cyclohexane cis soumis à l'action de l'eau à 100° donne naissance à la cyclohexanone. La réactivité vis-à-vis de l'eau est sensiblement différente de celle des chlorhydrines de même configuration spatiale qui résistent à toute hydrolyse.

En raison du fort pouvoir nucléophilique de la fonction —NH_2 il est probable que les chloramines qu'elles soient cis ou trans existent sous une forme tendant à l'ionisation.



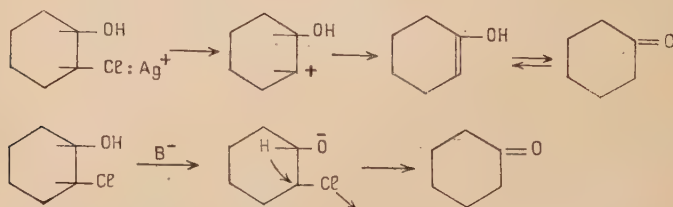
Le groupement O—n'apparaît à partir du chloro-2 cyclohexanol cis qu'en milieu fortement basique et ne saurait exister dans le cas de la déshalogénéation hydrique expliquant la stabilité de la chlorhydrine cis.

Le cas du chloro-2 diméthylamino-1 cyclohexane cis qui reste inattaqué lorsqu'il est soumis à l'hydrolyse hydrique permet de penser que la faible basicité de la fonction amine tertiaire (114) est responsable du manque de réactivité de la chloramine correspondante. La déshalogénéation argentique peut s'effectuer :



alors que la déshalogénéation hydrique nécessitant à côté des forces de solvation un apport nucléophilique du groupe voisin (le détachement d'un hydride dans le cas des chloramines cis) ne peut se produire en raison de la basicité trop faible de $\text{—N(CH}_3)_2$ (114). Au contraire le départ d'un proton dans la trans élimination de la déshalogénéation argentique peut exister.

Ces résultats sont qualitativement comparables à ceux obtenus pour la chlorhydrine cis.



Il ne semble donc pas qu'il y ait lieu de penser que l'élimination d'acide chlorhydrique soit prohibée lorsqu'il ne reste plus d'hydro-

gène mobile sur la fonction amine. D'autre part le passage par la forme imine ne peut être obligatoire car des composés de forme

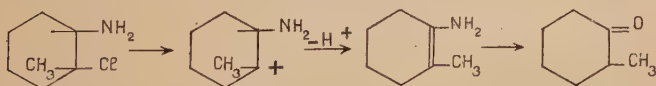


Pourtant si l'on peut admettre facilement que pour des raisons d'encombrement stérique la basicité des amines tertiaires soit abaissée, il n'est pas très certain que le pouvoir nucléophilique ou la polarisabilité subisse également une diminution.

Des composés appartenant aux séries cyclopentanique, cyclohexanique, cycloheptanique et cyclooctanique et de l'indène ont été soumis à la déshalogénéation hydrique : on aboutit à des produits cétoniques avec conservation du cycle et du nombre initial d'atomes de carbone sauf dans le cas du diméthyl-2 chloro-1-2 amino-1 cyclohexane (28, 107).

Le chloro-2 amino-1 cyclopentane cis	conduit à la cyclopentanone
» cyclohexane	» » cyclohexanone
» cycloheptane	» » cycloheptanone
Le chloro-2 N-méthylaminocyclohexane	» » cyclohexanone
Le chloro-2 amino-1 cyclooctane	» » cyclooctanone
Le chloro-3 amino-2 indane	» » indanone-2

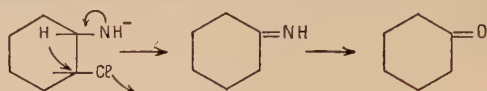
A partir du méthyl-2 chloro-2 amino-1 cyclohexane cis actif provenant de l'halogénéation du méthyl-2 amino-1 cyclohexanol-2 on obtient une méthyl-2 cyclohexanone inactive (112).



Le diméthyl-1-2 amino-2 cyclohexanol est transformé directement en amine chlorée par action du pentachlorure de phosphore en solution benzénique refroidie. L'hydrolyse prolongée de l'amine chlorée permet d'isoler une cétone (107) correspondant à la méthyl-1 éthylone-1 cyclopentane obtenue dans la déshydratation sulfurique du diol correspondant (113). Dans ce cas l'élimination vinylique du chlore est prohibée et la formation du carbonium est suivie d'une régression de cycle.

Déshalogénéation magnésienne (112). — Il a été montré que les amines halogénées, à condition d'opérer à froid et en milieu très dilué, réagissent sur les organo-magnésiens de la même façon que les chlorhydrines (120). L'attaque se produit en effet par l'intermé-

diaire d'un hydrogène aminé. Par élévation de température, la désalogénation conduit facilement à la cyclohexanone.

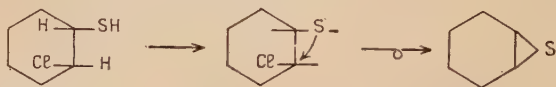


PARTICIPATION DES GROUPES VOISINS CONTENANT SH^- , SCN^-

Le chloro-2 cyclohexane thiol trans possède une réactivité nettement plus accusée que celle du chloro-2 cyclohexanol trans. L'épithiocyclohexane 1-2 (96, 104, 128) est obtenu par action du thiocyanate de potassium sur une solution hydro-alcoolique d'époxycyclohexane (125). Nous avons déterminé ses constantes et mesuré sa tension superficielle; nous avons trouvé 10,9 pour l'incrément du pont épithio, et 16 pour le pont époxy (123, 124). Par hydrolyse à 100° il y a formation de cyclohexène de polymères et de soufre; par action du sodium on isole du sulfure de sodium; l'éthylate de sodium conduit à des polymères. Enfin l'épithiocyclohexane et le nitrate d'argent forment, molécule à molécule, un dérivé argentique insoluble (96), de même avec le chlorure mercurique.

Le chloro-2 cyclohexane thiol trans est isolé dans l'action de l'acide chlorhydrique sur l'épithiocyclohexane-1-2. Sa constante d'hydrolyse a été déterminée en solution hydro-alcoolique à 85° , en présence d'oxyde de zinc; elle est 1 000 fois plus élevée que celle du chloro-2 cyclohexanol trans. L'hydrolyse à 100° à pH 7, le bromure d'éthylmagnésium et le sodium en milieu étheré donnent du cyclohexène et des polymères, par suite de la formation intermédiaire d'épithiocyclohexane.

Par action d'une base telle que la diéthylamine on obtient l'épithiocyclohexane et le chlorhydrate de la base :



Cette réaction est absolument comparable à celle du chloro-2 cyclohexanol trans et conduisant à l'époxyde.

En présence d'un groupement voisin —SH , la mobilité du chlore en position trans est extrêmement élevée et provoque la formation de l'épithiocyclohexane. La position du soufre dans le tableau périodique l'empêche d'exercer sur les électrons périphériques une attraction aussi forte que l'oxygène, élément de la deuxième période.

Le caractère nucléophile élevé d'un groupe voisin contenant un atome de soufre, comparé au groupe —OH ou —OCH_3 nous conduit

BIBLIOGRAPHIE

- (1) WHITMORE. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1932, **54**, 3274.
- (2) LUDER et ZUFFANTI. — *Electronic Theory of acids and bases*, 1947 (Wiley).
- (3) REMICK. — *Electronic interpretation of Organic Chemistry*, 1949 (Wiley).
- (4) DEWAR. — *Electronic Theory of Organic Chemistry*, 1949 (Oxford Univ. Press).
- (5) ALEXANDER. — *Ionic Organic Reactions*, 1950 (Wiley).
- (6) HAMMET. — *Physical Organic Chemistry*, 1940 (Mc Graw Hill).
- (7) PAULING. — *The Nature of the Chemical Bond*, 1944 (Cornell Univ. Press).
- (8) BRANCH et CALVIN. — *The Theory of Organic Chemistry*, 1949 (Pren-tice Hall).
- (9) BRAUDE. — *Annual Reports*, 1949, 122.
- (10) WHELAND. — *Advanced Organic Chemistry*, 1949 (Wiley).
- (11) INGOLD, HUGHES et coll. — *J. Chem. Soc.*, 1937, 1237; 1948.
- (12) BURTON et PRAIL. — *J. Chem. Soc.*, 1951, 532.
- (13) HUGHES — *Colloque Int. Chim. Org. Montpellier*, 1950; *Quat. Rev.*, 1951, 245.
- (14) CAWDREY, HUGHES, INGOLD, MASTERMANN et SCOTT. — *J. Chem. Soc.*, 1937, 1267.
- (15) ROSS. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1947, **69**, 2982.
- (16) REITSEMA. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1949, **71**, 2041.
- (17) WINSTEIN, GRUNWALD, BUCKLES, HANSON. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1948, **70**, 816.
- (18) WINSTEIN et LUCAS. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1939, **61**, 1577.
- (19) WINSTEIN et LUCAS. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1946, **68**, 43.
- (20) WINSTEIN et LUCAS. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1948, **70**, 2453.
- (21) PRELOG. — *Ber.*, 1941, **74**, 1702.
- (22) LUCAS, MITCHELL et GARNER. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1950, **72**, 2138.
- (23) GRUNWALD et WINSTEIN. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1948, **70**, 841.
- (24) WINSTEIN, GRUNWALD et INGRAHAM. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1948, **70**, 821.
- (25) BRUNEL. — *Ann. Chim.*, 1905 [8], **6**, 200.
- (26) YOUNG, DILLON et LUCAS. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1929, **51**, 2528.
- (27) WINSTEIN et HENDERSON. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1943, **65**, 2196.
- (28) FROGER. — *Thèse Sciences*, Montpellier, 1947.
- (29) TIFFENEAU et GRIGNARD. — *Traité de Chimie Organique*, VI (Masson).
- (30) MOUSSERON, JACQUIER et JULLIEN. — *Coll. Int. Chim. Org.*, Montpellier, 1950; *Bull. Soc. Chim.*, 1951 [5], **18**, C, 89.
- (31) MOUSSERON, GRANGER et MERLE. — *Bull. Soc. Chim.*, 1947 [5], **14**, 479.
- (32) TIFFENEAU. — *C. R.*, 1914, **159**, 771.
- (33) LE BRAZIDEC. — *C. R.*, 1914, **159**, 774.
- (34) MOUSSERON et CANET. — *Bull. Soc. Chim.*, 1952 [5], **19**, 190.
- (35) TIFFENEAU. — *C. R.*, 1932, **195**, 1285.
- (36) TIFFENEAU. — *Bull. Soc. Chim.*, 1936 [5], **3**, 1942.
- (37) TIFFENEAU. — *Bull. Soc. Chim.*, 1945 [5], **12**, 453.
- (38) MOUSSERON et JACQUIER. — *Coll. Int. Chim. Org.*, Montpellier, 1950.
- (39) MOUSSERON et coll. — *Bull. Soc. Chim.*, 1946 [5], **13**, 610.

- (40) KÖTZ et STEINHORST. — *Ann. der Chem.*, 1911, **379**, 1.
- (41) GODCHOT et BEDOS. — *C. R.*, 1924, **178**, 1374.
- (42) MOUSSERON et coll. — *Bull. Soc. Chim.*, 1946 [5], **13**, 613.
- (43) TIFFENEAU et TCHOUBAR. — *C. R.*, 1943, **216**, 858.
- (44) TIFFENEAU et TCHOUBAR. — *C. R.*, 1943, **217**, 588.
- (45) BARTLETT et POCKEL. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1937, **59**.
- (46) GODCHOT. — *Bull. Soc. Chim.*, 1934 [5], **1**, 1174.
- (47) KÖTZ et MERKEL. — *J. prakt. Chem.*, 1926, **133**, 49.
- (48) MERCIER, MOUSSERON et MERCIER. — *Bull. Soc. Pharm.*, Montpellier, 1946-1947, **6**, 135.
- (49) MOUSSERON, WINTERNITZ et COMBES. — *Bull. Soc. Chim.*, 1946 [5], **13**, 26.
- (50) GERRARD et NECHVATAL. — *Nature*, 1947, **159**, 812.
- (51) HUCKEL et PIETRZAK. — *Ann. der Chem.*, 1939, **540**, 250.
- (52) HUGHES, INGOLD et WHITFIELD. — *Nature*, 1941, **147**, 206.
- (53) HALL et TURNER. — *J. Chem. Soc.*, 1945, 694.
- (54) MOUSSERON et GRANGER. — *C. R.*, 1938, **206**, 922.
- (55) MOUSSERON et coll. — *Bull. Soc. Chim.*, 1946 [5], **13**, 622.
- (56) ELPHIMOFF FELKIN. — *Bull. Soc. Chim.*, 1950 [5], **17**, 497.
- (57) ADAMS. — *Organic Reactions*, **5**, 301 (Wiley).
- (58) MOUSSERON, JACQUIER et ZAGDOUN. — *Bull. Soc. Chim.*, 1952 [5].
- (59) MOUSSERON et GRANGER. — *Bull. Soc. Chim.*, 1947 [5], **14**, 850.
- (60) KING, BALDROP et WALLEY. — *J. Chem. Soc.*, 1945, 278.
- (61) MASTAGLI, LARRAMONA et MÉTAYER. — *Bull. Soc. Chim.*, 1950 [5], **17**, 418.
- (62) MASTAGLI MÉTAYER et coll., — *Bull. Soc. Chim.*, 1950 [5], **17**, 1045.
- (63) WEILMUENSTER et JORDAN. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1945, **67**, 415.
- (64) MOUSSERON, JULLIEN et CANET. — *C. R.*, 1950, **231**, 479.
- (65) KOTZ et MERKEL. — *J. prakt. Chem.*, 1926, **113**, 63.
- (66) SKITA et ROLFES. — *Ber.*, 1920, **53**, 1250.
- (67) MOUSSERON et JACQUIER. — *C. R.*, 1949, **229**, 216.
- (68) GODCHOT et MOUSSERON. — *C. R.*, 1934, **198**, 2000.
- (69) WILSON et READ. — *J. Chem. Soc.*, 1935, 1273.
- (70) HUCKEL et WILIP. — *J. prakt. Chem.*, 1941, **158**, 66.
- (71) BERNSTEIN et WHITMORE. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1939, **61**, 1324.
- (72) BARTLETT et KNOX. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1939, **61**, 3184.
- (73) FELKIN. — *Coll. Int. Chim. Org.*, Montpellier, 1950.
- (74) MOUSSERON et coll. — *Bull. Soc. Chim.*, 1946 [5], **13**, 635.
- (75) DEWAR. — *Coll. Int. Chim. Org.*, Montpellier, 1950.
- (76) TIFFENEAU et TCHOUBAR. — *C. R.*, 1937, **205**, 1411.
- (77) TIFFENEAU. — *C. R.*, 1914, **159**, 771.
- (78) WINSTROM et WARNER. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1939, **61**, 1205.
- (79) STEVENS, MAC CABE et WARNER. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1948, **70**, 2449.
- (80) MAC CABE et WARNER. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1948, **70**, 4031.
- (81) SMITH. — *Z. physick Chem.*, 1912, **81**, 339.
- (82) BRONSTED, KILPATRICK et KILPATRICK. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1929, **51**, 428.
- (83) PORRET. — *Helv. Chim. Acta*, 1944, **27**, 1321.
- (84) HUGHES. — *Trans. Faraday Soc.*, 1941, **37**, 606.
- (85) WINSTEIN et GRÜN WALD. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1948, **70**, 828.
- (86) WINSTEIN et LUCAS. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1939, **61**, 1576.
- (87) BEDOS. — *C. R.*, 1929, **188**, 962.

- (88) LEVY et SPIRAS. — *C. R. Ac. Sc.*, 1928, **187**, 45.
- (89) CANET. — *Thèse Sciences*, Montpellier, 1951.
- (90) NENITZESCU et CURGANEANU. — *Ber.*, 1938, **71**, 2063.
- (91) MOUSSERON, WINTERNITZ et JULLIEN. — *C. R.*, 1948, **226**, 91.
- (92) HUSTON et BOSTWICK. — *J. Org. Chem.*, 1948, **13**, 331.
- (93) HUSTON et AGETT. — *J. Org. Chem.*, 1941, **6**, 123.
- (94) HUSTON et LANGHAM. — *J. Org. Chem.*, 1947, **12**, 90.
- (95) COTTLE et HOLLYDAY. — *J. Org. Chem.*, 1947, **12**, 510.
- (96) DELÉPINE. — *Bull. Soc. Chim.*, 1920 [4], **27**, 740.
- (97) TIFFENEAU et TCHOUBAR. — *C. R.*, 1938, **207**, 918.
- (98) CHITWOOD et FREURE. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1946, **68**, 680.
- (99) WILSON et READ. — *J. Chem. Soc.*, 1935, 1273.
- (100) SNYDER et SPECK. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1944, **66**, 200.
- (101) SNYDER, SMITH et STEWART. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1944, **66**, 200.
- (102) HOWE, ZAMBITO, SNYDER et TISHLER. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1945, **67**, 39.
- (103) MARTIN LINHARD. — *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 1931, **64**, 961.
- (104) CULVENOR, DAVIES et PAUSACKER. — *J. Chem. Soc.*, 1946, 1050.
- (105) OSTERBERG et KENDALL. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1920, **42**, 2616.
- (106) HALL et TURNER. — *J. Chem. Soc.*, 1945, 696.
- (107) COMBES. — *Thèse Sciences*, Montpellier, 1947.
- (108) MOUSSERON et FROGER. — *Bull. Soc. Chim.*, 1947 [5], **14**, 847.
- (109) MOUSSERON et WINTERNITZ. — *C. R.*, 1945, **221**, 701.
- (110) MOUSSERON et JACQUIER. — *C. R.*, 1949, **229**, 216.
- (111) HOCH. — *C. R.*, 1935, **200**, 938.
- (112) MOUSSERON. — *Bull. Soc. Chim.*, 1945 [5], **12**, 73.
- (113) NANETKIN et DELCHTORSKY. — *Ber.*, 1924, **57**, 583.
- (114) BROWN, BARTHOLOMAY et TAYLOR. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1944, **66**, 435.
- (115) GOLUMBIE, STAKMANN et BERGMANN. — *J. Org. Chem.*, 1946, **11**, 550.
- (116) FRUTON et BERGMANN. — *J. Org. Chem.*, 1946, **11**, 543.
- (117) HANBY et al. — *J. Chem. Soc.*, 1947, 519.
- (118) GOLUMBIE, FRUTON et BERGMANN. — *J. Org. Chem.*, 1946, **11**, 518.
- (119) MOUSSERON et coll. — *Bull. Soc. Chim.*, 1948 [5], **15**, 89.
- (120) MOUSSERON, JULLIEN et WINTERNITZ. — *C. R.*, 1948, **226**, 1909.
- (121) MOUSSERON et CANET. — Communication inédite.
- (122) SNYDER, STEWART et ZIEGLER. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1947, **69**, 2672.
- (123) MOUSSERON, CANET et JACQUIER. — *Bull. Soc. Chim.*, 1950 [5], **17**, 210.
- (124) MOUSSERON, FROGER et LAMORTHE. — *Bull. Soc. Phar.*, Montpellier, 1945, **4**, 233.
- (125) TAMELEN. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1951, **73**, 3444.
- (126) FICHTER et SCHONLAU. — *Ber.*, 1915, **48**, 1150.
- (127) KAUFMANN et ROSSBACH. — *Ber.*, 1925, **58**, 1556.
- (128) FICHTER et BECK. — *Ber.*, 1911, **44**, 3636.
- (129) STRATING et BACKER. — *Rec. trav. Chim.*, P. B., 1950, **69**, 638.
- (130) DERMER et DYSINGER. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1939, **61**, 750.
- (131) FARMER et SHIPLEY. — *J. Chem. Soc.*, 1947, 1528.
- (132) MOUSSERON et JACQUIER. — *Bull. Soc. Chim.*, 1950 [5], **17**, 244.

*Institut de Chimie,
Faculté des Sciences de Montpellier.*

ACTION DES DIISOCYANATES ORGANIQUES SUR LA CELLULOSE ET LES ACÉTATES DE CELLULOSE

Par ROGER THIÉBAUT

Les groupes hydroxyles de la cellulose sont susceptibles de réagir avec certains composés monofonctionnels pour donner des dérivés partiellement ou totalement substitués.

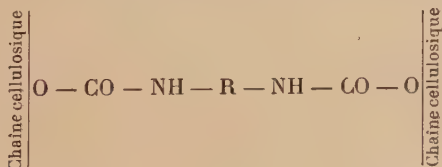
Ces fonctions hydroxylées réparties le long des chaînes cellulosiques peuvent également réagir avec des molécules organiques *polyfonctionnelles* en formant des ponts inter ou intramacromoléculaires.

Ainsi les composés possédant un groupe isocyanique réagissent par addition sur les fonctions hydroxylées de la cellulose ou de ses dérivés pour conduire à des monoesters carbamiques :



(le radical R représentant un reste cellulosique portant des oxhydriles susceptibles de réagir).

Nous avons pensé que les réactifs ayant plusieurs groupes isocyaniques étaient également susceptibles d'entrer en réaction avec les composés celluloses en provoquant la formation de ponts carbamiques. Seule la formation de ponts intermoléculaires doit conduire à une réticulation des matériaux celluloses linéaires avec formation de polymères tridimensionnels et insolubles. De tels ponts intermoléculaires peuvent être schématisés par la formule suivante :



Dans une première partie, nous exposerons des généralités sur la possibilité de former des ponts entre chaînes, le principe de la réac-

tion des monoisocyanates organiques sur les oxhydriles cellulosiques, ainsi que les réactivités de l'hexaméthylène 1-6 diisocyanate et du *m* tolylène 2-4 diisocyanate.

Dans la deuxième partie, nous n'envisagerons que la réaction de la cellulose, respectivement avec deux diisocyanatés : l'hexaméthylène 1-6 diisocyanate et le *m*-tolylène 2-4 diisocyanate.

Dans la troisième partie, a été étudié le mécanisme de la réaction des acétates de cellulose à taux d'acétylation croissants, possédant de moins en moins de fonctions oxhydriles susceptibles de réagir avec l'hexaméthylène 1-6 diisocyanate. Cette étude nous a permis de préciser les conditions opératoires pour obtenir des polymères cellulosiques insolubles ou solubles après réaction. Pour discuter les résultats nous nous sommes appuyés sur la détermination des taux d'azote des polymères obtenus, sur le dosage des fonctions isocyaniques n'ayant pas réagi, sur l'analyse spectrographique dans l'infrarouge des substances ainsi formées et sur la variation de leur masse moléculaire.

Enfin, nous avons étudié les variations des propriétés mécaniques de films acétocellulosiques avant et après réticulation par les diisocyanates.

PREMIÈRE PARTIE

GÉNÉRALITÉS

CHAPITRE PREMIER

RÉTICULATION DES HAUTS POLYMÈRES LINÉAIRES

La réticulation d'un haut polymère correspond à la formation de « ponts » reliant chimiquement les chaînes linéaires primitives par des liaisons covalentes. Par exemple il semble établi que la vulcanisation du caoutchouc par le soufre correspond à une réticulation avec formation de ponts soufre entre les chaînes polyisopréniques (1), (2). Pour une faible vulcanisation, le caoutchouc est élastique mais il devient dur et insoluble si le taux de soufre s'accroît.

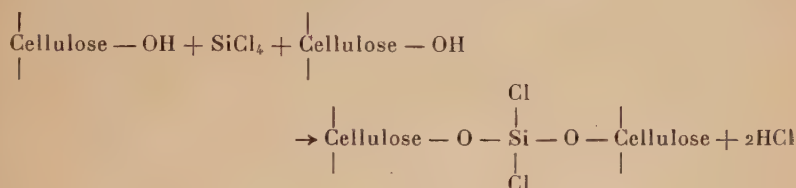
Plus récemment, Melville et Youngson (3), Flory (42) ont étudié la réticulation des polyesters par polycondensation de diacides et de dialcools en présence d'une petite quantité d'un polyalcool comme le pentaérythritol ou le glycérol.

De même, la copolymérisation du styrène en présence de divinyl-

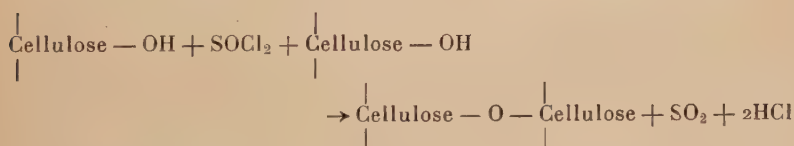
benzène ou de l'acrylate de méthyle en présence d'acrylate d'allyle conduit à des gels tridimensionnels : Norrish et Brookman (4), Boyer et Spencer (5), Bloomfield (6).

Les polymères vinyliques peuvent également être réticulés à l'état dissous en faisant appel à des réactions de Friedel-Crafts : cas des solutions de polystyrène dans le dichloréthane, Morrison, Holmes et Mac Intosh (7) et des solutions de chlorure de polyvinyle, Bevington et Norrish (8) contenant du chlorure d'aluminium.

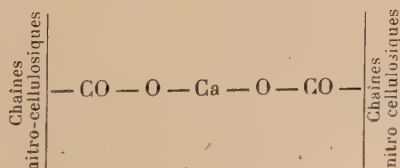
Peu d'études concernant la réticulation des polymères cellulosiques semblent avoir été effectuées. Dans les quelques travaux publiés, la réaction de réticulation est obtenue en présence d'un acide minéral nécessaire ou fortuit, ce qui conduit à des diminutions importantes de la masse moléculaire par suite d'une dégradation hydrolytique. Jüllander (9), (10) a abordé l'étude de la réticulation de la nitrocellulose par les tétrachlorures de silicium ou de titane, et par des ortho esters organiques du silicium (11).



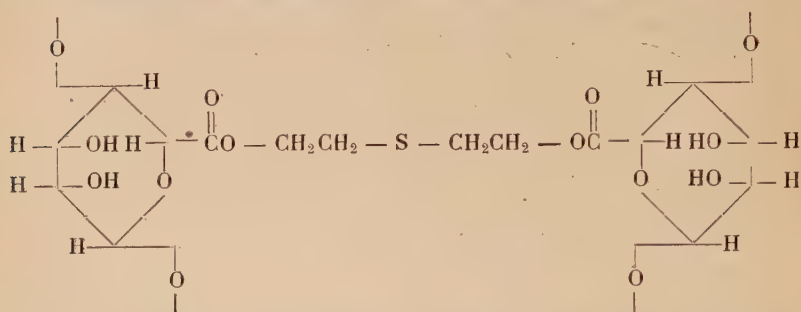
Signer et Von Tavel (12) ont étudié l'action du chlorure d'oxalyde sur la méthylcellulose. Urbansky (13) a remarqué un accroissement de la viscosité de dérivés cellulosiques en solution dans l'acétone anhydre contenant du chlorure de thionyle. Il y aurait formation de ponts éther-oxydes :



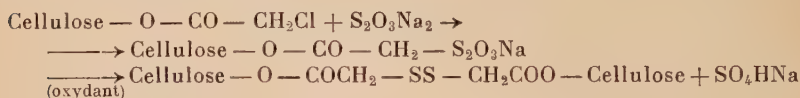
Campbell et Johnson (14) partant de solutions acétoniques de nitrocellulose, contenant des oxydes de métaux bivalents ont obtenu des gels tridimensionnels. Les ponts se formeraient à la faveur des groupes carboxyles portés par les chaînes nitrocellulosiques :



Deuel et Neukom (59) par réaction de l'ypérite sur l'alginate de sodium obtiennent également des ponts interchaines :



Enfin la réaction de l'hyposulfite de sodium, sur l'acétochloracétate de cellulose, pourrait conduire à la formation de ponts disulfures (Izard et Morgan) (72) :



CHAPITRE II

ESTERS MONOCARBAMIQUES DE LA CELLULOSE

La réaction des monoisocyanates organiques sur la cellulose et ses dérivés a été étudiée dans un certain nombre de publications. Goisset (15), (16), (17) semble, le premier, avoir obtenu un phénylcarbamate de cellulose, par réaction de l'isocyanate de phényle avec la cellulose dispersée dans la pyridine.

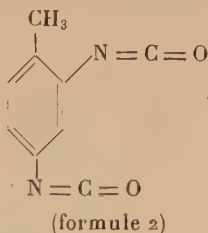
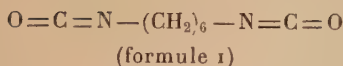
Malm et Nadeau (18) étudièrent ensuite la préparation d'esters mixtes par réaction de l'isocyanate de phényle avec des esters cellulosiques possédant encore des fonctions oxhydriles non estérifiées. Ces réactions furent ensuite étudiées par Hearon, Hiat et For-dyce (19), (20), Dyer et M. Cormick (21), Hearon et Lobsitz (22).

Il ressort de ces travaux que les monoisocyanates aromatiques ont une vitesse de réaction plus grande que celle des monoisocyanates aliphatiques; les réactions sont effectuées sur des esters cellulosiques en solution dans des solvants rigoureusement anhydres et ne possédant pas de groupes fonctionnels, à hydrogène actif (alcools, amines, carboxyles), susceptibles d'entrer en réaction avec les fonctions isocyaniques.

CHAPITRE III

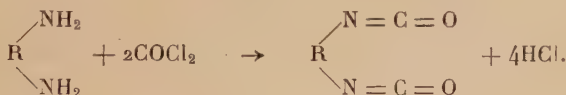
PRÉPARATION ET PROPRIÉTÉS DES DIISOCYANATES ORGANIQUES

Dans le présent travail, nous avons utilisé l'hexaméthylène 1-6 diisocyanate (formule 1) et le métatolylène 2-4 diisocyanate (formule 2).



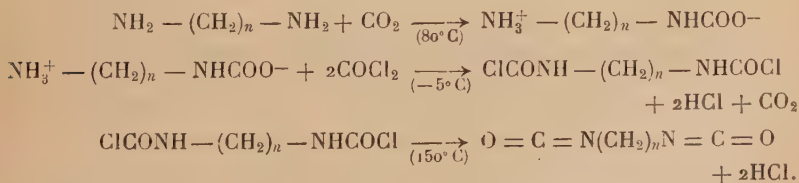
1° MODES DE PRÉPARATION

a) *Par réaction du phosgène avec une diamine :*



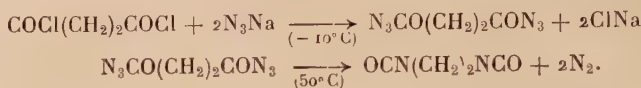
Le métatolylène 2-4 diisocyanate se prépare par réaction du phosgène sur une solution de métatolylène 2-4 diamine dans l'orthodichlorobenzène, à basse température. Le mélange réactionnel est ensuite porté progressivement à 150°C, température à laquelle le dégagement d'acide chlorhydrique se produit (23), (24).

Les diisocyanates aliphatiques se préparent de la même façon, mais il est nécessaire de bloquer les fonctions aminées des diamines par de l'anhydride carbonique (24) :

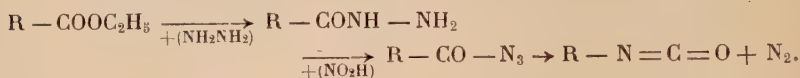


b) *Par décomposition d'un azide de diacide en suivant un mode opératoire analogue à celui décrit dans Organic Synthesis (25) pour*

la préparation de l'isocyanate d'undécyle. L'expérience a montré que cette préparation était délicate par suite du faible rendement de la réaction et de son caractère explosif :



c) *Par réaction de Curtius* (26) qui est citée comme mode de formation des isocyanates :



A notre connaissance seule la préparation par réaction du phosgène sur une diamine a donné lieu à un développement industriel.

2° PROPRIÉTÉS CHIMIQUES ET PHYSIQUES

Les diisocyanates organiques réagissent par simple addition avec les composés possédant des hydrogènes mobiles (dosables par la méthode de Zéréwitinoff) : alcools, amines, phénols. La réaction avec l'eau et les acides carboxyliques conduit aussi à des réactions d'addition avec départ de gaz carbonique. Par ordre de réactivité décroissante sont classés les amines, les alcools et l'eau (30). Ces réactions d'addition sont catalysées par des bases faibles ; aussi la légère basicité de l'uréthane, résultant de l'action d'un alcool sur un isocyanate organique, semble avoir un effet autocatalytique sur la réaction (27).

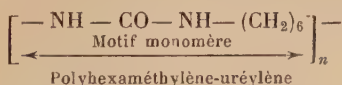
Les diisocyanates aliphatiques ont moins réactifs que ceux de la série aromatique. Une fonction à caractère électro-négatif voisine de la fonction isocyanique accroît encore la vitesse de réaction : ainsi, le 1 chlorophényl 2-4 diisocyanate est plus réactif que le *m*-tolylène 2-4 diisocyanate, lui-même plus réactif que l'hexaméthylène 1-6 diisocyanate (29).

Les isocyanates aromatiques peuvent se dimériser. L'isocyanate de phényle liquide (Eb. 166° C) donne ainsi à froid, en présence de pyridine, des cristaux dont l'analyse répond à la formule du dimère $(\text{C}_6\text{H}_5\text{NCO})_2$ (F. 175°-176° C) (31), (32), (33). Par chauffage au dessus de leur point de fusion, les dimères se décomposent en régénérant l'isocyanate de phényle monomère. Le *m*-tolylène 2-4 diisocyanate forme aussi un dimère qui se décompose par chauffage vers 250° C (30). Avec l'hexaméthylène diisocyanate, nous n'avons mis en évidence aucune réaction de dimérisation.

Les solvants utilisés dans les réactions en phase homogène doivent être exempts de tous dérivés susceptibles de s'additionner sur les fonctions isocyaniques. D'après Wiley (73) il semble que les amides peuvent aussi réagir avec les isocyanates. Ne trouvant aucun renseignement dans la littérature nous avons dû étudier les caractères des principaux dérivés d'addition de l'hexaméthylène 1-6 diisocyanate et du *m*-tolylène 2-4 diisocyanate avec l'eau, l'alcool méthylique et l'alcool éthylique.

a) *L'hexaméthylène 1-6 diisocyanate* est un liquide incolore, légèrement visqueux, lacrymogène, qui distille entre 143° et 150° C, sous 15-20 mm. de mercure ($E_{760} = 257^{\circ}\text{--}258^{\circ}\text{C}$) (28) (Taux d'azote : calculé 16,6 o/o; trouvé par la méthode de Dumas 16,62, 16,43, 16,47 o/o). Densité à 25° C : 1,05.

Par chauffage de l'hexaméthylène diisocyanate en émulsion dans l'eau à ébullition pendant quelques heures il se forme un composé blanc, insoluble dans le chlorobenzène et l'*o*-dichlorobenzène à l'ébullition et correspondant à un poly-hexaméthylène uréylène. Le composé commence à se ramollir vers 340°-350° C. D'autres auteurs (34) ayant préparé ce polymère par action de l'hexaméthylène 1-6 diamine sur l'hexaméthylène 1-6 diisocyanate ont observé aussi un point de fusion supérieur à 300° C.



Les réactions de l'hexaméthylène 1-6 diisocyanate avec les alcools méthylique et éthylique et avec l'aniline sont résumées dans le tableau I. Les produits obtenus, qui ne cristallisent pas, ont un aspect cireux, sont assez peu solubles, sauf à chaud dans les solvants à hauts points d'ébullition.

b) *Le m-tolylène 2-4 diisocyanate*. — Le *m*-tolylène 2-4 diisocyanate est un liquide incolore mais qui jaunit rapidement à la lumière. Doué d'une odeur aromatique, il est beaucoup moins lacrymogène que l'hexaméthylène 1-6 diisocyanate $E_{10} = 120^{\circ}$; $F. = 19^{\circ}5\text{--}21^{\circ}5\text{C}$; $d = 1,21$.

Le *m*-tolylène 2-4 diisocyanate utilisé contient 1 à 2 o/o de l'isomère 2-6 difficile à séparer.

Il réagit également avec l'eau; avec l'alcool méthylique et éthylique, la réaction est exothermique (tableau II).

Connaissant les propriétés des quelques impuretés qui pouvaient nous gêner, nous avons étudié une technique de purification des acéto-hexaméthylène dicarbamates de cellulose que nous avons préparés.

TABLEAU I

Réactions d'addition de l'hexaméthylène diisocyanate avec :

	Formules	Mode opératoire	Propriétés
Alcool méthylique	$\begin{array}{c} \text{NH} - \text{CO} - \text{OCH}_3 \\ \diagup \quad \diagdown \\ (\text{CH}_2)_6 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{NH} - \text{CO} - \text{OCH}_3 \end{array}$	Mélange stœchiométrique plus 10 o/o d'alcool en excès chauffé 2 h. à 90° C. Purification.	Produit blanc, dur, aspect cireux. F. = 109°-110° C. Insoluble dans le benzène à température ordinaire.
Alcool éthylque	$\begin{array}{c} \text{NH} - \text{CO} - \text{O} - \text{C}_2\text{H}_5 \\ \diagup \quad \diagdown \\ (\text{CH}_2)_6 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{NH} - \text{CO} - \text{O} - \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$	Mélange stœchiométrique plus 10 o/o d'alcool en excès chauffé 2 h. à 90° C. Purification.	Produit blanc, dur, aspect cireux. F. = 72°5-73°5. Insoluble dans dioxane, acétone, CHCl ₃ ; C ₆ H ₆ à température ordinaire. Soluble dans le benzène, dioxane, acétone à ébullition.
Aniline	$\begin{array}{c} \text{NH} - \text{COOC}_6\text{H}_5 \\ \diagup \quad \diagdown \\ (\text{CH}_2)_6 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{NH} - \text{COOC}_6\text{H}_5 \end{array}$	Mélange stœchiométrique, réaction exothermique. Chauffage 2 h. à 100°-110°. Purification.	Jaune, dur, amorphe. F. = 168°-170° C. Insoluble à température ordinaire et à ébullition dans le benzène- dioxane-chlorure de méthylène- chlorure d'éthylène. Soluble dans l'orthodichloro-benzène à ébullition.

Dans le cas d'un polymère devenant insoluble après réticulation, il est indispensable d'utiliser dans la réaction des produits totalement anhydres, car il serait impossible d'extraire en raison de son insolubilité, le polyhexaméthylène uréylène ($F. > 300^{\circ} C$) inséré dans le réseau cellulosique. Dans ce cas les gels obtenus sont purifiés par extraction au benzène anhydre pendant 24 heures dans un soxhlet, temps suffisant pour éliminer tout le réactif isocyanique en excès. Lors de ces extractions, les appareils sont protégés de l'humidité atmosphérique par des pièges à chlorure de calcium. Le benzène est renouvelé à trois reprises au cours de la purification.

Si le polymère reste soluble après réaction la première purification est effectuée comme précédemment; elle est suivie d'une deuxième purification par dissolution du polymère cellulosique, filtration de la solution et récupération du produit après évaporation de la solution. Cette deuxième purification permet de séparer les impuretés non cellulosiques insolubles qui auraient pu demeurer incluses dans le réseau macromoléculaire.

DEUXIÈME PARTIE

RÉACTION DES DIISOCYANATES ORGANIQUES SUR LA CELLULOSE

Nous avons vu que les esters monocarbamiques, obtenus par réaction de la cellulose avec un monoisocyanate, sont solubles dans divers solvants organiques. Par contre, le chauffage de linters de coton dans l'hexaméthylène 1-6 diisocyanate pendant 18 heures à $100^{\circ} C$ ne provoque aucun gonflement des fibres ainsi traitées.

Nous avons cherché à apprécier le degré de pénétration des réactifs diisocyaniques dans les fibres par dosage de l'azote fixé.

La cellulose utilisée est du linter de coton, déshydraté par ébullition dans du benzène, et de la cellulose mercerisée obtenue par action de la soude caustique à 25 o/o, lavage et séchage à température ordinaire; les fibres de linters ordinaires ou mercerisés ⁽¹⁾ sont ensuite

(1) La cellulose mercerisée n'a pas été séchée à l'étuve, pour ne pas modifier le réseau macromoléculaire par chauffage.

séchées pendant quinze jours sous vide phosphorique. Nous avons également utilisé des fils de viscose et de la cellulose régénérée après saponification complète de fils de triacétate de cellulose maintenus sous tension (Fortisan).

Les différents facteurs pouvant influencer la pénétration des réactifs polyisocyaniques sont :

- 1° la forme et les dimensions de la molécule diisocyanique ;
- 2° la dilution du réactif diisocyanique dans un solvant inerte ;
- 3° la structure pseudo-cristalline du réseau cellulosique ;
- 4° l'influence d'une imbibition préalable à froid des fibres cellulosiques dans les réactifs isocyaniques avant le chauffage favorisant la réaction ;
- 5° la température et la durée de la réaction.

Deux séries d'expériences ont été faites avec l'hexaméthylène 1-6 diisocyanate et le *m*-tolylène 2-4 diisocyanate (chauffage pendant 16 heures à 90° C). Dans chacun des cas, nous avons étudié l'influence d'une préimbibition des fibres pendant 10 jours à 25° C dans le réactif diisocyanique.

Les chaînes cellulosiques étant assemblées, dans la fibre native, en un édifice très cohérent par suite des liaisons hydrogènes qui se développent à la faveur des fonctions oxhydrides latérales, le traitement de prégonflement aurait dû permettre une meilleure pénétration du réactif dans les fibres, et favoriser son action ultérieure. Au contraire, en procédant à un chauffage immédiat, il était à craindre que la fibre ne réagisse qu'en surface.

Les fibres, dont l'aspect reste inchangé, sont purifiées par extraction prolongée au benzène, puis séchées. L'azote fixé sous forme de fonctions diuréthanes est dosé par la méthode de Kjeldahl.

Résultats expérimentaux.

Tableau III. — Réaction de la cellulose avec l'hexaméthylène 1-6 diisocyanate.

Tableau IV. — Réaction de la cellulose avec le *m*-tolylène 2-4 diisocyanate.

Tableau V. — Réaction de la viscose et de la cellulose régénérée du triacétate de cellulose avec le *m*-tolylène 2-4 diisocyanate.

TABLEAU III

Réaction de la cellulose avec l'hexaméthylène diisocyanate.

	Composition du mélange initial			Réaction (sans prégonflement) 16 h. à 90° C	Réaction 16 h. à 90° C après prégonflement (25° C)
	Linters g.	Disso- cyanate cm ³	Benzène cm ³	Taux d'azote g. o/o	Taux d'azote g. o/o
Linters ordinaires	1	4	2	0,05	0,07
	1	4	100	0,11	0,125
Linters mercerisés	1	4	2	0,05	0,05
	1	4	100	0,04	0,04

Remarque. — Les fibres après traitement ne sont pas colorées.

TABLEAU IV

Réaction de la cellulose avec le m-tolylène 2-4 diisocyanate.

	Composition du mélange initial			Réaction (sans prégonflement) 16 h. à 90° C	Réaction 16 h. à 90° C après prégonflement (25° C)
	Linters	Diiso- cyanate cm ³	Benzène cm ³	Taux d'azote g. o/o	Taux d'azote g. o/o
Linters ordinaires	1	4	2	0,6 ⁽¹⁾	0,08 ⁽²⁾
	1	4	100	0,06 ⁽³⁾	0,05 ⁽²⁾
Linters mercerisés	1	4	2	0,3 ⁽³⁾	0,02 ⁽³⁾
	1	4	100	0,02 incolore	0,025 ⁽³⁾

⁽¹⁾ Jaune paille.
⁽²⁾ Fibres brunes.
⁽³⁾ Légère coloration.

TABLEAU V

*Réaction du m-tolylène 2-4 diisocyanate
sur de la cellulose régénérée.*

Réaction 18 heures par trempage de 1 g. de cellulose en fibres dans 10 cm³ de *m*-tolylène 2-4 diisocyanate à 90° C, suivie d'une extraction au benzène dans un soxhlet (L'aspect des fibres reste inchangé).

Nature des fibres	Taux d'azote g. o/o
Rayonne viscose (fils fins torsadés)	0,02
Viscose (monofil)	0,02
Fortisan (fils fins torsadés).	0,08

Discussion.

1° Les taux d'azote trouvés, 0,02 à 0,125 g. o/o sont tous inférieurs aux taux de fixation théorique (10 o/o environ) correspondant à la formation de ponts avec blocage de tous les oxhydriles de la cellulose.

2° D'après les résultats résumés dans les tableaux III et IV, l'hexaméthylène diisocyanate ne donne pas une réaction plus poussée que le *m*-tolylène 2-4 diisocyanate. Les taux d'azote fixés, bien que très faibles, sont plus élevés avec les linters ordinaires qu'avec les linters mercerisés. De plus, le traitement préalable ne semble pas favoriser la réaction des fibres de linters avec l'hexaméthylène diisocyanate et le *m*-tolylène 2-4 diisocyanate.

Une étude de Eckert et Herr (39) analyse les réactions de la cellulose avec l'octaméthylène 1-8 diisocyanate et le tétraméthylène 1-4 diisocyanate. Quelques brevets (35), (36), (37), (38) protègent les améliorations apportées aux propriétés physiques des fibres de cellulose après trempage dans les diisocyanates organiques : résistance à la rupture accrue surtout pour les fibres à l'état humide, diminution de l'allongement, de la solubilité dans les alcalis (tableaux VI et VII).

TABLEAU VI

	Résistance à la traction g./deniers		Résistance relative à l'humidité o/o	Allongement o/o		Taux d'azote N ₂ o/o
	sec	humide		sec	humide	
Fibre non traitée.	1,54	1,04	67,5	10,8	15,2	
Fibre traitée par l'isocyanate de phényle en solution benzénique.	1,54	1,29	83,0	6,0	7,5	
Fibre traitée par l'octaméthylène diisocyanate en solution benzénique	1,94	1,63	84,0	11,2	11,3	1,04
Fibre traitée par l'octaméthylène diisocyanate. .	2,31	2,14	92,6	7,6	8,2	3,24

TABLEAU VII

	Résistance à la traction g./deniers		Résistance relative à l'humidité o/o	Allongement o/o		Taux d'azote N ₂ o/o
	sec	humide		sec	humide	
Fibre traitée seulement par la pyridine . . .	1,91	1,15	60,2	18,6	20,7	0,17
Fibre traitée par l'octaméthylène diisocyanate: A 120° C . .	2,47	2,10	85,0	10,3	10,8	2,30
A 160° C . .	2,03	1,49	73,4	9,3	10,2	2,25
A 200° C . .	1,92	1,75	91,2	8,4	9,6	2,70

Les taux d'azote, indiqués par ces auteurs, sont bien supérieurs à ceux que nous avons obtenus, vraisemblablement en raison des traitements auxquels ils ont soumis les fibres : extraction des fibres, par un mélange alcool-benzène, par l'eau et, enfin, par la pyridine, qui est ensuite éliminée par distillation sous vide. Ces traitements peuvent modifier la structure du réseau cellulosique et permettre une meilleure pénétration des réactifs diisocyaniques dans la fibre. Ces auteurs obtiennent, après réaction, un taux d'azote maximum de l'ordre de 3 o/o qui correspondrait, en moyenne, à une réaction du tiers de toutes les fonctions oxhydriques.

Dans ces réactions en phase hétérogène, il semble impossible de faire réagir tous les OH de la cellulose, la pénétration des réactifs diisocyaniques devenant vraisemblablement de plus en plus difficile au fur et à mesure que la réticulation progresse.

D'autre part l'inaccessibilité des oxhydriques cellulosiques est due aux forces de cohésion du type hydrogène qui se développent entre les OH. Il en résulte ainsi les caractères bien connus de la cellulose : insolubilité dans l'eau, diminution de la réactivité des oxhydriques.

Nous avons cherché à augmenter cette réactivité en utilisant des esters cellulosiques susceptibles de réagir à l'état dissous dans des solutions d'hexaméthylène diisocyanate par exemple. Nous avons étudié les esters acétiques à différents taux d'acétylation qu'il est possible d'obtenir par saponification progressive d'un triacétate de cellulose, la proportion des oxhydriques ainsi libérés permettant de faire varier progressivement l'étendue de la réaction.

TROISIÈME PARTIE

RÉACTION DES ACÉTATES DE CELLULOSE SUR L'HEXAMÉTHYLÈNE 1-6 DIISOCYANATE

Nous avons fait réagir l'hexaméthylène 1-6 diisocyanate sur les acétates de cellulose en solution et avons cherché à isoler le produit de la réaction et à le purifier. Pour analyser les composés alors obtenus diverses techniques ont été utilisées :

- a) le dosage de l'azote des fonctions carbamates fixées sur l'acétyl-cellulose,
- b) le dosage des fonctions isocyaniques restées libres après réaction,
- c) la variation de la viscosité des solutions en cours de réticulation,

- d) les mesures de masses moléculaires avant et après réaction (mesures osmotiques et viscosimétriques),
 e) l'analyse spectrographique dans l'infra-rouge.

De nombreux facteurs peuvent influencer la cinétique de la réaction. Ce sont principalement :

- 1° Le taux d'acétylation de l'acétate de cellulose utilisé.
- 2° La concentration de sa solution.
- 3° La concentration et la nature du diisocyanate organique.
- 4° La durée et la température de la réaction.

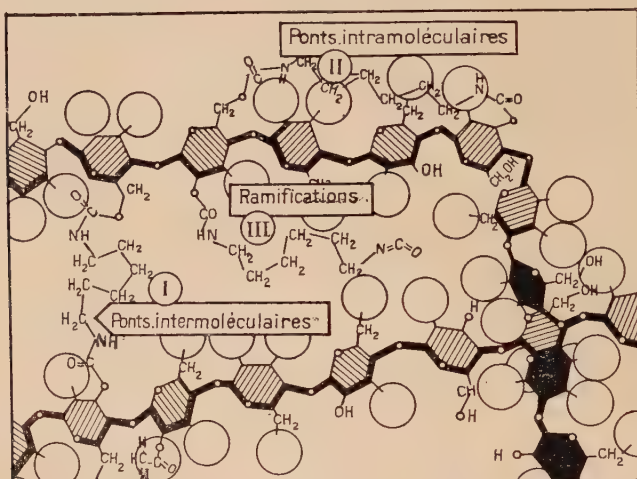
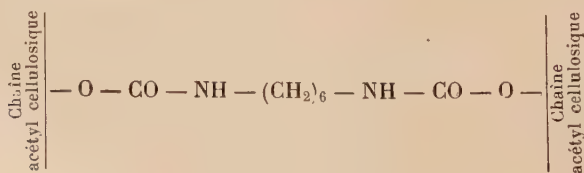


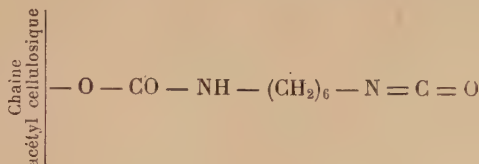
Fig. 1.

L'hexaméthylène 1-6 diisocyanate, qui possède une structure en chaîne longue, donnera lieu à la formation d'un pont toutes les fois que deux oxhydriles de deux chaînes cellulosiques différentes réagiront avec une même molécule d'hexaméthylène diisocyanate.

Le pont hexaméthylène 1-6 dicarbamate de cellulose ainsi formé sera alors *intermoléculaire* (fig. 1). Il sera *intramoléculaire* si les deux fonctions isocyaniques de l'hexaméthylène diisocyanate réagissent avec deux oxhydriles d'une même chaîne cellulosique. Le pont intermoléculaire est de la forme :



Enfin, si la distance séparant deux fonctions oxhydriques devient supérieure à la longueur de la molécule d'hexaméthylène diisocyanate celle-ci ne peut alors réagir que par une seule de ses deux fonctions isocyaniques en formant sur la chaîne cellulosique une ramification portant à son extrémité une fonction isocyanique susceptible de réagir ultérieurement.



CHAPITRE PREMIER

RÉACTION DE L'HEXAMÉTHYLÈNE DIISOCYANATE AVEC DES ACÉTATES DE CELLULOSE À TAUX D'ACÉTYLATION CROISSANTS

Pour des acétates de cellulose à différents taux d'acétylation le nombre d'oxhydrides libres, qui est fonction du taux d'acétylation, doit permettre de limiter la réaction de l'hexaméthylène diisocyanate. Celle-ci est d'autant plus facile qu'elle se fait en solution, les oxhydrides étant libérés au maximum.

I. — Préparation d'acétates de cellulose à différents taux d'acétylation.

a) Les acétates de cellulose dont le taux d'acétylation est *inférieur* à 39 o/o d'acétyle sont obtenus par saponification d'un acétate de cellulose secondaire en solution dans un solvant organique contenant de l'acide sulfurique à la température de 30° C.

Acétate de cellulose (39 o/o d'acétyle)	250 g.
Acétone	1 750 cm ³
Alcool éthylique à 95°	250 cm ³
Acide sulfurique (66° Baumé) dilué dans 250 cm ³ d'acétone	10 cm ³

Les acétates de cellulose sont récupérés à intervalles réguliers par précipitation à l'eau, lavage 15 heures à l'eau courante, stabilisation par ébullition dans une solution aqueuse à 5 o/o d'acétate de sodium,

nouveau lavage à l'eau, séchage, puis réprécipitation à partir d'une solution du polymère dans l'acétone, lavage et séchage (tableau VIII).

TABLEAU VIII

Essais	Durée de saponification (heures)	Taux d'acétylation (CH ₃ CO g. o/o)
1	0	39,0
2	6	38,3
3	8,15	37,9
4	12	36,0
5	50	34,5

b) Les acétates de cellulose de taux d'acétylation *supérieur* à 39 o/o sont obtenus par saponification à 30° C en milieu acide sulfurique d'un triacétate de cellulose dans le mélange suivant :

Triacétate de cellulose à 44,8 o/o d'acétyle	100 g.
Chlorure de méthylène	1 000 cm ³
Alcool éthylique à 95°	100 cm ³
Acide sulfurique (66° Baumé) dans 100 cm ³ d'acétone	5 cm ³

Les acétates de cellulose sont récupérés par précipitation à l'eau bouillante, stabilisés et lavés comme il est décrit ci-dessus. Au cours de la saponification, l'acétate de cellulose subit une très légère dépolymérisation, comme le montrent les valeurs de la viscosité intrinsèque $[\eta]$ et de la masse moléculaire numérique M_n qui seront définies dans un des chapitres suivants (tableau IX).

TABLEAU IX

Essais	Durée de saponification (heures)	Taux d'acétylation CH ₃ CO g.o/o	Viscosités intrinsèques [η]	Masses moléculaires 25° C	
				\overline{M}_n	μ dans CH ₂ Cl ₂ (90) C ₂ H ₅ OH (10)
6	0	44,8	2,98	158 000	0,37
7	2,30	43,6	2,5	120 500	0,38
8	5	43,0	2,35	110 000	0,37
9	10	43,0	—	—	—
10	24	42,2	—	—	—
11	32	41,4	—	—	—
12	48	39,6	—	—	—

II. — Réaction avec le diisocyanate.

La solubilité des acétates de cellulose dépend de leurs taux d'acétylation. Les esters acétiques, séchés à 100° C, sont mis en solution dans l'acétone, le dioxane ou le chlorure de méthylène anhydre. Dans cette solution chauffée à la température d'ébullition du solvant et fortement agitée, on introduit l'hexaméthylène 1-6 diisocyanate. Il peut se former un léger précipité qui disparaît par agitation. Les quantités d'hexaméthylène diisocyanate introduites sont de 1 à 3 fois les proportions théoriques nécessaires à la formation de ponts dicarbamiques entre les chaînes cellulosiques, ce qui laisse en fin de réaction un excès d'hexaméthylène diisocyanate. Les appareils sont munis de tubes à Cl_2Ca pour éviter l'introduction de vapeur d'eau dans les appareils.

Résultats expérimentaux.

1° Ils sont résumés dans le tableau X. Pour des acétates de cellulose dont le taux d'acétylation est compris entre 34,5 et 43 o/o, le point de gel est atteint après des durées de chauffage de 1 à 4 heures. Après purification des esters ainsi obtenus, le taux d'azote est déterminé par la méthode de Kjeldahl (Essais B à I, tableau X).

Avec des acétates de cellulose dont le taux d'acétylation est supérieur à 43,6 o/o, la réaction de l'hexaméthylène diisocyanate permet d'obtenir dans certaines conditions des polymères restant *solubles* dans le solvant de l'acétate de cellulose initial (Essais J à L, tableau X).

En particulier dans les essais K et L (taux d'azote \approx 0,12 o/o) les esters acétocarbamiques sont encore solubles dans le mélange CH_2Cl_2 90 vol.- $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 10 vol. alors que, pour un taux d'azote de 0,8 o/o, la solution de l'acétocarbamate de cellulose obtenu est trouble même après plusieurs filtrations (Essai J). Par repos ou centrifugation cette solution trouble ne laisse déposer aucun précipité. Pourtant, au microscope, on peut apercevoir de petites particules en suspension qui semblent bien être dues à une microprécipitation.

2° Partant de la cellulose et pour des taux d'acétylation croissants, le taux d'azote fixé croît, passe par un maximum, puis décroît.

3° Il apparaît que l'hexaméthylène 1-6 diisocyanate réagit *plus facilement* sur l'acétate de cellulose en solution que sur la cellulose, par suite de l'accessibilité des oxhydriles de l'ester cellulosique. Malgré la présence de plus d'oxhydriles, la cellulose permet une réaction beaucoup moins poussée que l'acétate de cellulose. Il doit se former dans la réaction avec l'acétate de cellulose des *liaisons pontales intermoléculaires* mises en évidence par la prise en gel des solutions du polymère contenant l'hexaméthylène 1-6 diisocyanate.

TABLEAU X

Essai n°	Acetate cellulose initial		Solvant	Quan- tité d'hexa- méthy- lène diiso- cyanate	Tempé- rature de réaction	Durée	N ₂ g. o/o	Solubilité
	CH ₃ CO g. o/o	Poids utilisé						
A	17,9	Imbibition dans un excès diisocyanate			100°-110°	6 h.	0,23 0,235	Partiel- lement soluble dans l'eau
B	34,5	20 g.	200 cm ³ acétone	32 g.	56°	15 h.	7,31 7,32	Insoluble dans acétone à ébullition
C	36,0	5 g.	100 cm ³ dioxane	3 g.	100°	24 h.	4,31 4,25	
D	37,9	5 g.	100 cm ³ dioxane	2,5 g.	100°	24 h.	4,18 4,11	
E	38,3	5 g.	100 cm ³ dioxane	2,2 g.	100°	15 h.	3,15 3,15	
F	39,6	5 g.	100 cm ³ dioxane	1,7 g.	100°	24 h.	2,93 2,96	
G	41,4	50 g.	650 cm ³	12 g.	100°	24 h.	2,56 2,62	Insoluble dans dioxane et acétone à ébullition
H	42,2	50 g.	650 cm ³ dioxane	9,2 g.	100°	24 h.	2,43 2,39	
I	43,0	20 g.	300 cm ³ dioxane	4 g.	100°	15 h.	1,38 1,33 1,42	
J	43,6	50 g.	500 cm ³ dioxane	6 g.	100°	15 h.	0,84 0,87	Soluble dans CH ₂ Cl ₂ (90) C ₂ H ₅ OH (10)
K	43,6	20 g.	400 cm ³ CH ₂ Cl ₂	1 g.	41°5	48 h.	0,12	
L	43,6	20 g.	400 cm ³ CH ₂ Cl ₂	3 g.	41°5	41 h.	0,11 0,11	

Nous voyons, en outre, qu'il est possible avec des acétates de cellulose peu hydroxylés d'obtenir des acétocarbamates de cellulose restant encore solubles dans les solvants de l'acétate de cellulose initial.

Nous avons cherché à préciser le mécanisme de la réaction :

1° au cours de la formation d'un gel tridimensionnel à partir d'une solution d'acétate de cellulose secondaire ;

2° au cours de la préparation de polymères restant solubles après réaction, obtenus à partir d'un acétate de cellulose voisin d'un triester. Il était en effet intéressant de préciser si un taux d'azote aussi faible après réaction était l'indice d'une formation de ponts ou de ramifications.

CHAPITRE II

RÉACTION EN SOLUTION DE L'HEXAMÉTHYLÈNE DIISOCYANATE AVEC UN ACÉTATE DE CELLULOSE SECONDAIRE

I. — Matières premières utilisées.

L'acétate de cellulose secondaire est à 39 o/o d'acétyles. Sa masse moléculaire numérique \bar{M}_n a été mesurée dans différents solvants, à l'aide d'un osmomètre qui sera décrit dans ce travail.

Températures	Solvants	\bar{M}_n	Degré de polymérisation
30°	Pyridine	40 200	153
30°	Métacrésol	43 000	163
25°	CH ₂ Cl ₂ + C ₂ H ₅ OH (90 vol.-10 vol.)	46 000	175

Cet acétate de cellulose est séché pendant 24 heures dans une étuve à 80°-90° C, puis sous vide phosphorique pendant 12 heures. Les solvants utilisés pour les dissolutions ou les précipitations (benzène, dioxane, chlorure de méthylène, acétone) sont rectifiés par distillation, après séchage plusieurs jours sur Cl₂Ca. La pyridine est séchée sur baryte caustique. Pour certains solvants tels que le chlorure de méthylène et le dioxane, un séjour assez long sur potasse caustique est nécessaire pour les neutraliser avant distillation. Tous les solvants utilisés sont anhydres et ne contiennent pas d'alcool pouvant réagir sur les fonctions isocyaniques.

II. — Mode opératoire.

Dans une solution concentrée d'acétate de cellulose à 10 o/o dans la pyridine ou le dioxane, on introduit lentement en agitant l'hexaméthylène 1-6 diisocyanate qui réagit comme il a été indiqué au chapitre précédent. Les résultats expérimentaux sont résumés dans le tableau XI.

TABLEAU XI

Essais	Composition du mélange réactionnel			Température	Durée de la réaction	Taux d'azote trouvés g. o/o
	Poids d'acétate de cellulose 3g o/o CH ₃ CO	Poids de NCO(CH ₂) ₆ NCO introduit	Volume du solvant			
1	10 g.	4,2 g.	100 cm ³ dioxane	100°	1 h.	3,81-3,96 3,80-3,90
2	10 g.	4,2 g.	100 cm ³ dioxane	100°	1 h.	3,22-3,24 3,41-3,43
3	10 g.	4 g.	100 cm ³ dioxane	100°	15 h.	4,92-4,53
4	10 g.	4,2 g.	100 cm ³ dioxane	100°	18 h.	4,65-4,21 4,00-4,05
5	10 g.	4,2 g.	100 cm ³ pyridine	115°	18 h.	4,77-4,94 4,62-4,23

Discussions.

1° Après une heure de chauffage à 100° C, les solutions sont à la limite de la gélification. Au point de gel, apparaît un phénomène de synérèse caractérisé par la séparation du milieu réactionnel en deux phases : une phase gélifiée (acétate de cellulose réticulé) et une phase sol qui est une solution de l'hexaméthylène diisocyanate en excès dans le dioxane surnageant. Cette phase sol ne donne aucun précipité par addition de benzène. Le polymère réticulé, après extraction au benzène pendant 24 heures dans un soxhlet, gonfle mais est totalement insoluble dans les solvants, même à leur point d'ébullition (acétone, pyridine, dioxane). Après séchage ces esters ont un aspect corné. Leur taux d'azote est déterminé par micro-Kjeldahl.

2° Les taux d'azote obtenus varient de 3,5 à 4,7 o/o pour des durées de chauffage de 1 à 15 heures. Ils sont compris entre les taux théori-

ques d'azote 2,8 o/o correspondant à la formation de ponts (une demi-molécule d'hexaméthylène 1-6 diisocyanate par oxhydrile) et 4,8 o/o correspondant à la saturation de chaque oxhydrile par une seule molécule d'hexaméthylène 1-6 diisocyanate. Le point de gel est atteint d'autant plus rapidement que les molécules ont un degré de mobilité plus grand en solution. Au point de gel, les fonctions oxhydriles libres qui subsistent dans le réseau peuvent continuer à réagir en donnant de simples ramifications latérales sur les macromolécules. Les taux d'azote expérimentaux ne correspondent qu'à une formation *très limitée* de ponts dicarbamates proprement dits.

III. — Etude cinétique de la réticulation d'un acétate de secondaire en solution.

Les dosages de l'azote total des fonctions diuréthanes fixées et du nombre des fonctions isocyaniques restées libres après réaction ne peuvent nous renseigner sur le pourcentage relatif de ramifications et de ponts inter et intramoléculaires.

Par contre, les mesures viscosimétriques permettent de suivre la formation préférentielle des deux sortes de liaisons covalentes inter et intramoléculaires. Nous justifierons, dans chacun des cas, l'intérêt des méthodes utilisées.

Les esters réticulés par l'hexaméthylène 1-6 diisocyanate et purifiés peuvent en outre porter des ramifications ayant à leurs extrémités des fonctions isocyaniques n'ayant pas réagi. Ces fonctions isocyaniques peuvent s'additionner avec un alcool, marqué par un atome de chlore par exemple, dont le dosage nous aurait permis de déduire le taux des ramifications. Mais les composés utilisés pénètrent difficilement dans les gels ce qui a rendu impossible cette méthode d'analyse. Pour suivre la réaction, nous nous sommes alors adressés aux trois techniques suivantes :

A) Dosage du taux d'azote fixé sous forme de fonctions diuréthanes.

B) Dosage volumétrique de l'hexaméthylène diisocyanate restant dans le mélange réactionnel, par réaction avec la *n*-butylamine, qui est dosée en retour par acidimétrie.

C) Mesure des viscosités spécifiques des solutions, en cours de réaction jusqu'à l'apparition du point de gel pour lequel la viscosité doit tendre vers l'infini.

A. — L'AZOTE EST DOSÉ PAR KJELDHAL sur le polymère purifié par extraction avec du benzène anhydre. Les prises d'essais sont faites à intervalles réguliers, le polymère étant récupéré par précipitation au benzène.

MODE OPÉRATOIRE : 20 g. d'acétate de cellulose à 39 o/o d'acétyles en

solution dans 200 cm³ de dioxane anhydre et pur, contenant 12 g. d'hexaméthylène 1-6 diisocyanate (soit trois fois la quantité théorique pour faire des ponts entre les chaînes cellulosiques) sont chauffés sur des bains d'huile portés à des températures constantes de 25°-50°, 75° et 100° C.

Les résultats exposés dans les tableaux XII, XIII, XIV et XV sont portés sur les courbes de la figure 2.

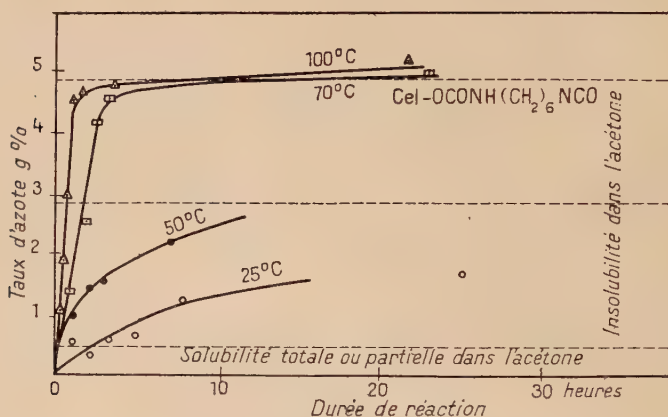


Fig. 2. — Réaction de l'hexaméthylène diisocyanate avec un acétate de cellulose secondaire (39 o/o CH₃CO —).

TABLEAU XII

Température 25° C				
N°	Durée de réaction heures	Azote g. o/o	Solubilité dans	
			dioxane 100° C	acétone 56° C
1	1	0,4	Soluble Gonflement	Soluble
2	2	0,4		
3	3,15	0,66	Gonflement Insoluble	Solubilité partielle
4	5	0,68		
5	7,45	1,23	»	Insoluble
6	23,30	1,44		
7	50,30	5,00		
		(prise en gel)		

TABLEAU XIII

Température 90° C				
N°	Durée de réaction heures	Azote g. o/o	Solubilité dans	
			dioxane 100° C	acétone 56° C
1	1	1,03	Insoluble	Insoluble
2	2	1,49	»	»
3	3	1,58	»	»
4	7	2,20	»	»
5	72	5,59	»	»

TABLEAU XIV

Température 75° C				
N°	Durée de réaction heures	Azote g. o/o	Solubilité dans	
			dioxane 100° C	ac tone 56° C
1	1	1,40	Insoluble	Insoluble
2	2	2,54	»	»
3	2,15	4,17	»	»
4	3	4,54	»	»
5	23	4,95	»	»

TABLEAU XV

Température 100° C				
N°	Durée de réaction heures	Azote g. o/o	Solubilité dans	
			dioxane 100° C	acétone 56° C
1	0,15	1,05	Insoluble	Insoluble
2	0,30	1,90	»	»
3	0,45	2,99	»	»
4	1,00	4,55	»	»
5	1,30	4,64	»	»
6	3,30	4,74	»	»
7	22	5,32	»	»

Discussions.

1° A partir de 0,4 o/o d'azote fixé (tableau XII), le polymère n'est que *partiellement soluble* dans l'acétone, et devient totalement insoluble si son taux d'azote atteint 0,6 o/o environ.

2° Les fonctions oxhydriles de l'acétate de cellulose n'ont pas toutes réagi, car le taux d'azote continue à croître si on poursuit la réaction pour atteindre des valeurs proches de la valeur théorique de 4,8 o/o d'azote, taux maximum calculable dans le cas de ramifications seules. Cette valeur maximum peut être même dépassée, ce qui provient soit d'une rétention mécanique des molécules d'hexaméthylène 1-6 diisocyanate dans le gel tridimensionnel, soit d'une légère désacétylation du polymère cellulosique provoquée par un chauffage trop prolongé

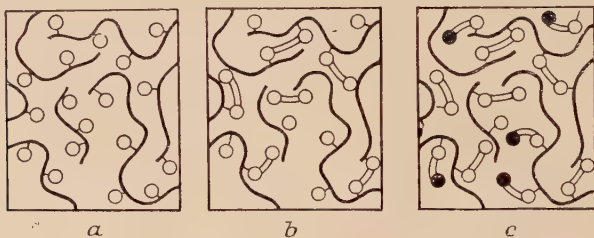


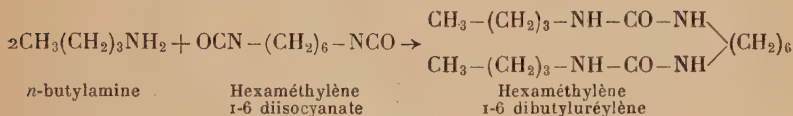
Fig. 3.

- a) Représentation des chaînes d'acétate de cellulose secondaire en solution.
 b) Dans le 1^{er} stade de la réaction, une molécule de diisocyanate réagissant avec deux fonctions oxhydriles, l'acétate de cellulose réticulé donne un gel insoluble.
 c) Dans le 2^e stade de la réaction, l'hexaméthylène diisocyanate ne se fixe plus que par une seule de ses fonctions isocyaniques.

qui fait apparaître de nouvelles fonctions oxhydriles réactives vis-à-vis des fonctions isocyaniques, soit encore de la présence dans le polymère cellulosique de quelques fonctions carboxyliques susceptibles elles-mêmes d'entrer en réaction. Ces résultats confirment qu'il doit se former beaucoup plus de *ramifications* que de ponts. On peut alors supposer que la réaction s'effectue en plusieurs stades (fig. 3). Si l'on part d'une solution d'acétate de cellulose (stade a), la formation d'un gel tridimensionnel (stade b) due aux ponts intermoléculaires en petit nombre est très rapide. La rigidité de la solution croît énormément ce qui diminue les possibilités de formation de nouveaux ponts intermoléculaires. Le réseau tridimensionnel ainsi formé retient des molécules d'hexaméthylène diisocyanate qui contribuent alors à la formation de ramifications (stade c). Ces ramifications doivent introduire sur le polymère réticulé de nombreuses fonctions isocya-

riques difficilement dosables par des méthodes chimiques, mais qui influencent fortement le taux d'azote.

B. — L'HEXAMÉTHYLÈNE DIISOCYANATE DU MÉLANGE RÉACTIONNEL PEUT AUSSI ÊTRE DÉTERMINÉ VOLUMÉTRIQUEMENT (à l'aide d'une solution titrée de *n*-butylamine dosée en retour par acidimétrie, Siggia et Hanna (54), Stagg (55) emploie la pipéridine au lieu de la butylamine) :



Le mélange réactionnel est homogène et composé de dioxane-hexaméthylène 1-6 diisocyanate-acétate de cellulose. Il est chauffé dans des vases fermés hermétiquement. La composition initiale en hexaméthylène diisocyanate étant connue,

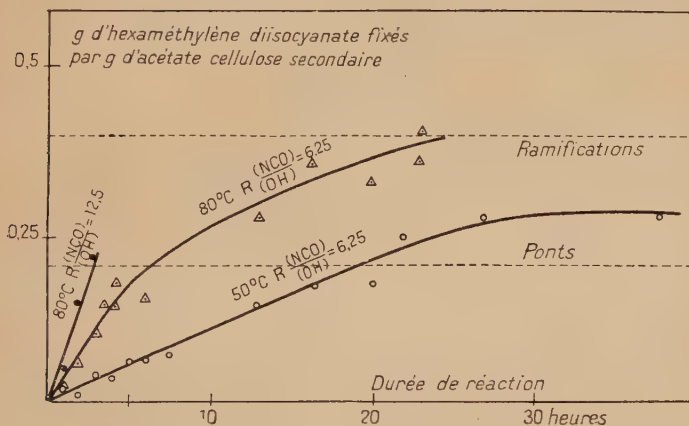


Fig. 4.

Des solutions à 2 et 0,2 o/o d'acétate de cellulose ont été analysées, en cours de réaction, dans un mélange solvant composé de dioxane 97,5 cm³ et d'hexaméthylène 1-6 diisocyanate 2,5 cm³. L'hexaméthylène 1-6 diisocyanate n'ayant pas réagi est titré à intervalles réguliers et la viscosité spécifique $\frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = \eta_{\text{spec}}$ du milieu réactionnel est mesurée pour chaque prise d'essais.

Les résultats expérimentaux sont portés dans les tableaux XVI à XIX et dans la figure 4.

TABLEAU XVI

Réaction de l'acétate de cellulose à 0,2 o/o dans dioxane 97,5 cm³.
Hexaméthylène diisocyanate 2,5 cm³

(Température de réaction : 80° C).

Essais	Durée de réaction à 80° C	Isocyanate trouvé g./100 cm ³	Isocyanate fixé pour 0,2 g. acétate de cellulose	Taux d'azote o/o
1	0	2,63	—	—
2	30 min.	2,63	—	—
3	4 h.	2,56	0,07 g.	4,3

Discussion.

1° Dans le cas des solutions à 2 o/o d'acétate de cellulose, le mélange devient de plus en plus visqueux puis se prend en gel. Ainsi, dans les essais du tableau XVII, pour un rapport numérique $\left(\frac{\text{NCO}}{\text{OH}}\right) = 6,2$ la prise en gel apparaît en une dizaine d'heures, alors qu'elle a lieu en un peu plus de 4 heures pour les essais du tableau XVIII $\left(\frac{\text{NCO}}{\text{OH}}\right) = 12,5$.

2° Par réticulation de solution d'acétate de cellulose à 1 o/o il y a également prise en gel, mais si la concentration initiale en acétate de cellulose est de 0,2 o/o, la solution en cours de réaction devient trouble sans formation d'un gel tridimensionnel (tableau XVI).

3° A 80° C, le point de gel est atteint plus rapidement et, pour une fixation d'hexaméthylène diisocyanate *plus faible* qu'à 50° C, ceci pour un même rapport :

$$\left(\frac{\text{NCO}}{\text{OH}}\right) = 6,2 \quad (\text{fig. 4}).$$

TABLEAU XVII

Réaction d'un acétate de cellulose à 2 o/o dans dioxane 97,5 cm³.
Hexaméthylène diisocyanate 2,5 cm³

(Température de réaction : 80° C).

Essais	Durée de réaction à 80° C	Isocyanate trouvé g./100 cm ³	Isocyanate fixé pour 2 g. d'acétate de cellulose	Taux d'azote g. o/o
1	o	2,65	—	—
2	o	2,64	—	—
3	1 h. 10	2,59	0,045	0,36
	—	2,61		
3	4 h. 20	2,26	0,36	2,54
	—	2,31		
4	o	2,625	0,99 1,09	—
5	o	2,62		—
	45 h. 30	1,63		5,5
		1,53		5,8
6	o	2,59	—	—
7	13 h.	2,03	0,56	3,65
8	16 h. 15	1,86	0,73	4,45
9	20 h.	1,92	0,67	4,1
10	o	2,59	—	—
	o	2,605	—	—
11	30 min.	2,605	—	—
12	1 h.	2,56	0,04	0,32
13	1 h. 40	2,48	0,11	0,86
14	3 h.	2,38	0,21	1,58
15	3 h. 30	2,30	0,29	2,11
	(point de gel)			
16	4 h.	2,31	0,28	2,05
17	6 h.	2,28	0,31	2,23
18	23 h.	1,86	0,73	4,45
		1,765	0,83	4,85

TABLEAU XVIII

Réaction de l'acétate de cellulose à 2 o/o dans dioxane 97,5 cm³.
 Hexaméthylène diisocyanate 2,5 cm³
 (Température de réaction 50° C).

Essais	Durée de réaction à 50° C	Isocyanate trouvé g./100 cm ³	Isocyanate fixé pour 2 g. d'acétate de cellulose	Taux d'azote g. o/o
1	0	2,625	—	—
	0	2,62	—	—
2	1 h.	2,58	0,04	0,32
3	2 h.	2,60	0,02	0,16
4	3 h.	2,55	0,07	0,56
5	4 h.	2,55	0,07	0,56
6	5 h.	2,51	0,11	0,86
7	6 h.	2,49	0,13	1,01
8	7 h. 30	2,478	0,14	1,1
9	22 h.	2,12	0,50	3,3
10	27 h	2,06	0,50	3,3
11	0	2,58	—	—
12	13 h.	2,29	0,29	2,1
13	16 h. 30 (point de gel)	2,23	0,35	2,48
14	20 h. 10	2,22	0,36	2,59
15	38 h.	2,01	0,57	3,7

TABLEAU XIX

Réaction de l'acétate de cellulose à 2 o/o dans dioxane 95 cm³.
 Hexaméthylène diisocyanate 5 cm³
 (Température de réaction 80° C).

Essais	Durée de réaction à 80° C	Isocyanate trouvé g./100 cm ³	Isocyanate fixé sur 2 g. d'acétate de cellulose	Taux d'azote g. o/o
1	0	5,20	—	—
	0	5,20	—	—
2	1 h. 05	5,12	0,09	0,715
		5,10	0,11	0,86
3	4 h. 10	4,65	0,76	4,55
	— (phénomène de synérèse)	4,65	0,56	3,65
4	0	5,23	—	—
5	2 h.	4,93	0,30	2,17
6	3 h. (point de gel)	4,80	0,43	2,94

C. — VARIATION DE LA VISCOSITÉ SPÉCIFIQUE DES SOLUTIONS EN COURS DE RÉACTION (fig. 5).

Discussion.

1° Pour des solutions d'acétate de cellulose à la concentration de 2 o/o, la viscosité spécifique $\eta_{\text{spec}} = \frac{\eta - \eta_0}{c}$ (pour $c = 2$ o/o) croît très rapidement au voisinage du point de gel, ce qui caractérise la

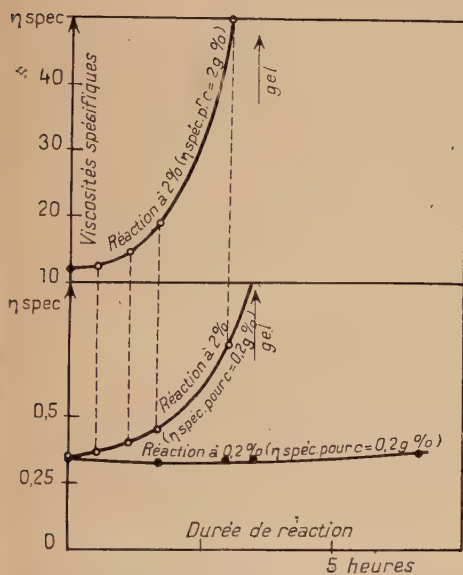


Fig. 5. — Réticulation à 80° C d'un acétate de cellulose secondaire dans un mélange dioxane 97,5 cm³ + hexaméthylène diisocyanate 2,5 cm³ (Viscosités à 25° C).

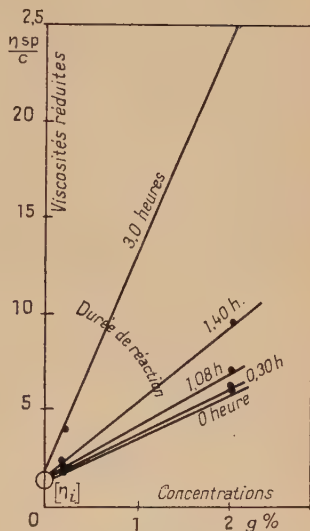


Fig. 6. — Réticulation à 80° C d'un acétate de cellulose secondaire dans un mélange dioxane 97,5 cm³ + hexaméthylène diisocyanate 2,5 cm³ (Viscosités à 25° C).

formation de *ponts intermoléculaires* (réaction à 80° C, tableau XVII et à 50° C, tableau XVIII, fig. 5).

2° La réticulation de solutions diluées en acétate de cellulose (concentration 0,2 o/o) à 80° C ne modifie pas la viscosité spécifique de la solution qui passe dans certains cas par un minimum peu accentué (tableau XVI) (fig. 5). Il doit alors se former des *ponts intramoléculaires* avec *repliements* des chaînes en solution, favorisant ainsi la réaction de deux oxhydriles d'une même chaîne acétocellulosique avec une molécule d'hexaméthylène 1-6 diisocyanate.

3° Si après avoir mesuré les viscosités spécifiques en solutions concentrées ($C = 2$ o/o) (tableau XIX), on dilue alors ces solutions avec le même solvant jusqu'à une concentration de 0,2 o/o on ne retrouve pas les viscosités spécifiques des solutions réticulées *directement* à 0,2 o/o. La viscosité spécifique des solutions ainsi obtenues par dilution s'accroît brusquement à l'apparition du point de gel.

4° La viscosité intrinsèque obtenue par une extrapolation à concentration nulle semble ne pas subir une variation importante au cours de la réticulation (fig. 6).

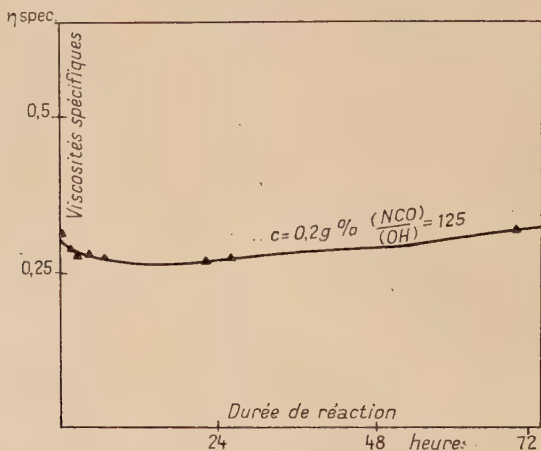


Fig. 7. — Réticulation à 80° C d'un acétate de cellulose secondaire dans un mélange dioxane 95 cm³ + hexaméthylène diisocyanate 5 cm³ (Viscosités à 25° C).

L'hypothèse de la formation de ponts intramoléculaires en solutions diluées, expliquerait le passage de la viscosité spécifique par un minimum (fig. 7). D'autres auteurs ont observé ce phénomène au cours de la vulcanisation de solutions de caoutchouc par le soufre, Hauser et Lebeau (2) et par introduction de CaO solide dans des solutions acétoniques de nitrocellulose portant des fonctions carboxyliques (Campbell et Johnson (14)).

IV. — Analyse infra-rouge de la réaction.

L'analyse des spectres de vibration dans l'infra-rouge doit permettre d'étudier la réaction d'un acétate de cellulose avec l'hexaméthylène diisocyanate en suivant l'apparition des bandes d'absorption caractéristiques des fonctions isocyaniques NCO et uréthanes NH—CO.

L'étude a porté sur des films préparés à partir d'une solution d'acétate de cellulose contenant de l'hexaméthylène diisocyanate ou sur des films ayant réagi par simple imbibition avec le diisocyanate.

Nous avons utilisé un spectrographe infra-rouge, à enregistrement automatique, muni d'un prisme en fluorure de calcium à haut pouvoir de résolution dans la région spectrale comprise entre 2,7 et 8,4 μ ⁽¹⁾.

A. — Etude de la fonction isocyanique.

Il était nécessaire de préciser, tout d'abord, la position de la fonction isocyanique, à l'aide de quelques composés de ce type, dont les spectres sont reportés figure 8 et sur lesquels sont portés les transmissions en fonction des longueurs d'onde. Nous donnons dans le tableau XX les principales bandes qui ont été repérées.

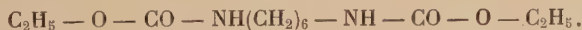
Plusieurs modes de vibrations sont susceptibles de donner des bandes dans l'infra-rouge. Selon la structure générale de la molécule ces bandes apparaissent dans le spectre ou en sont absentes. La fonction isocyanique donne une bande située vers 4,38 μ spécifique de la fonction. Cette bande, forte et large, peut s'étendre de 4,15 à 4,57 μ . Il est donc indiqué de la choisir pour le repérage de la fonction isocyanique.

Le cyanate de potassium possède également une forte bande dans cette région qui doit être due au groupement NCO. Randall (70) signale pour l'isocyanate de méthyle la bande de fréquence de la fonction isocyanique à 4,48 μ .

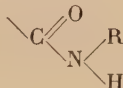
B. — Etude de la fonction uréthane.

Nous avons alors étudié les uréthanes formés par réaction de l'hexaméthylène 1-6 diisocyanate avec l'alcool éthylique et avec le 1-3 butane-diol :

1) *Diuréthane* (lame fondue) (fig. 9) :



Bande forte à 5,91 μ CO de la fonction uréthane (OCONH). Forte bande à 6,50 μ qui s'apparente étroitement à la bande située vers 6,40 μ des amides monosubstituées :



Forte bande à 3,08 μ due au NH.

(¹) Cet appareil a été mis à notre disposition par MM. Lecomte, Monnier et Lenormant que nous tenons à remercier.

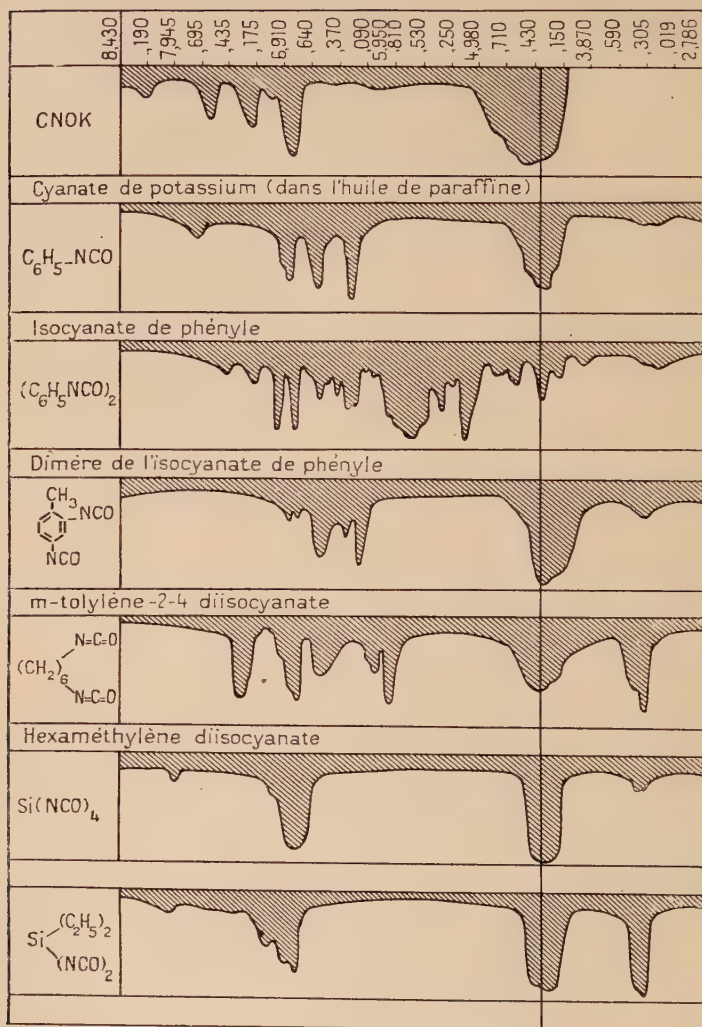


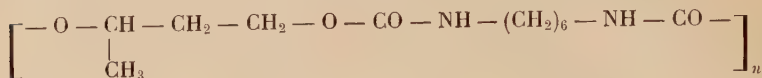
Fig. 8.

TABLEAU XX

1	Cyanate de potassium CNOK préparé d'après la méthode d'Erdmann (67), étudié sous forme d'une pâte dans l'huile de paraffine. Vers 4,4 μ bandes F et L (NCO).
2	<i>Isocyanate de phényle</i> C_6H_5NCO (liquide) : 6,8, 6,61, 6,25 μ . Radical aromatique. Vers 4,4 μ bandes F et L (NCO).
3	<i>Dimère de l'isocyanate de phényle</i> $(C_6H_5NCO)_2$, lame fondue, préparé suivant Blair et Smith (33). Perturbation des bandes du radical aromatique et important affaiblissement de la bande (NCO).
4	<i>Hexaméthylène 1-6 diisocyanate</i> $OCN(CH_2)_6NCO$ (liquide) : 7,37, 6,86, 3,35 μ (radical méthylène), 5,88 μ (forte bande ne se retrouvant pas dans l'isocyanate de phényle). Vers 4,4 μ bandes F et L (NCO).
5	<i>m-tolylène 2-4 diisocyanate</i> (liquide). Vers 4,4 μ bandes F et L (NCO).
6	<i>Tétra(iso)cyanate de silicium</i> $Si(NCO)_4$, liquide, préparé suivant Forbes et Anderson (68). Vers 4,4 μ bandes F et L (NCO).
7	<i>Diéthyl-di(iso)cyanate de silicium</i> $Si(C_2H_5)_2(NCO)_2$, liquide, préparé par une méthode identique à celle de Forbes et Anderson (69) par réaction de l'isocyanate d'argent sur le diéthyl dichlorure de silicium. E. = 80°-85° C. Vers 4,4 μ bandes F et L (NCO).
(F = forte et L = large).	

2) *Polyuréthane* (lame fondue) (fig. 9).

Ce polymère a été préparé par chauffage en quantité équimoléculaire de l'hexaméthylène 1-6 diisocyanate avec le 1-3 butanediol.



Vers $5,91 \mu$ se situe la bande carbonyle de l'uréthane. La bande $6,50 \mu$ du diuréthane précèdent et une forte bande NH vers 3μ se retrouvent dans ce polyuréthane.

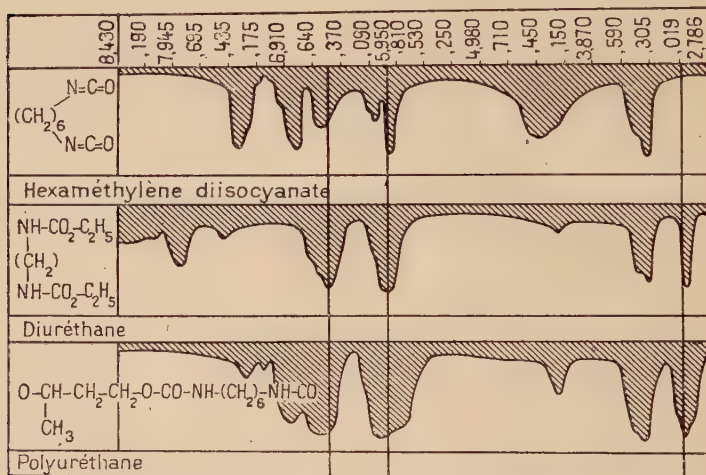


Fig. 9.

3) Marvel et Johnson (71) ont étudié également les spectres de deux polyuréthanes obtenus par polycondensation de l'hexaméthylène diisocyanate avec le 1-4 butynediol ($HOCH_2 - C \equiv C - CH_2OH$) :



et avec le 1-4 butanediol ($HOCH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_2OH$) :



Ces auteurs indiquent à $5,88 \mu$ une forte bande $\bar{C}O$ due au carbonyle et à $3,03 \mu$ une bande NH. Ils signalent la bande également à $6,5 \mu$ comme devant être due à la fonction uréthane.

C. — Etude de la réaction de l'hexaméthylène diisocyanate sur un acétate de cellulose

(Réaction en phase homogène et par trempage).

Nous avons alors utilisé des films de 0,01-0,02 mm. d'épaisseur, obtenus par évaporation d'une solution d'acétate de cellulose à 17,9 et 39 o/o d'acétyles. La réaction se fait ensuite par trempage pendant 6 heures dans de l'hexaméthylène diisocyanate chauffé à 100°-110° C. Après réaction le film est purifié par extraction au benzène. Les taux d'azote ont été mesurés par la méthode de Kjeldhal.

Acétate de cellulose initial soluble dans l'eau (17,9 o/o CH_3CO)	Taux d'azote après réaction 0,23-0,235 o/o d'azote (insolubilité partielle dans l'eau)
Acétate de cellulose initial soluble dans l'acétone (39 o/o COCH_3)	3,95 o/o d'azote (insolubilité totale dans l'acétone)

Dans ces conditions, l'acétate de cellulose soluble dans l'eau (17,9 o/o CH_3CO), bien que contenant beaucoup plus d'oxyhydriles que l'acétate de cellulose secondaire (à 39 o/o CH_3CO) n'est que faiblement réactif vis-à-vis de l'hexaméthylène diisocyanate. La réticulation ne peut être détectée par analyse spectrale dans l'infra-rouge (spectres 1 et 2, fig. 10).

Dans le cas de l'acétate de cellulose secondaire les spectres 4 et 5, comparés au spectre 3 de l'acétate de cellulose initial, présentent un plus grand nombre de bandes.

a) Le spectre 5 est relatif au film d'acétate de cellulose secondaire, trempé dans l'hexaméthylène diisocyanate (taux d'azote 3,95 o/o).

Une forte bande, vers 6,505 μ que l'on a trouvée aussi dans les uréthanes, prouve la réaction du diisocyanate sur les OH de l'acétate de cellulose.

L'élargissement de la bande du carbonyle $>\text{C}=\text{O}$ entre 5,95 et 5,53 μ est dû à la coexistence, après réaction, des fonctions uréthanes et des fonctions acétyles de l'ester cellulosique. De plus, vers 2,83 μ la faible bande des OH de l'acétate de cellulose augmente d'intensité avec un léger déplacement vers les grandes longueurs d'ondes, par suite d'une interférence possible avec la bande $-\text{NH}$ des uréthanes.

Enfin on observe également vers 4,38 μ une forte bande qui est due aux fonctions isocyaniques restant à l'extrémité des ramifications.

b) Le spectre 4 est relatif à un film d'acétate de cellulose coulé à partir d'une solution acétonique à 20 o/o contenant de l'hexaméthylène diisocyanate (essai 2, tableau XXIII). Après un séchage du film à une température de 50°-60° qui accélère la réaction et purification

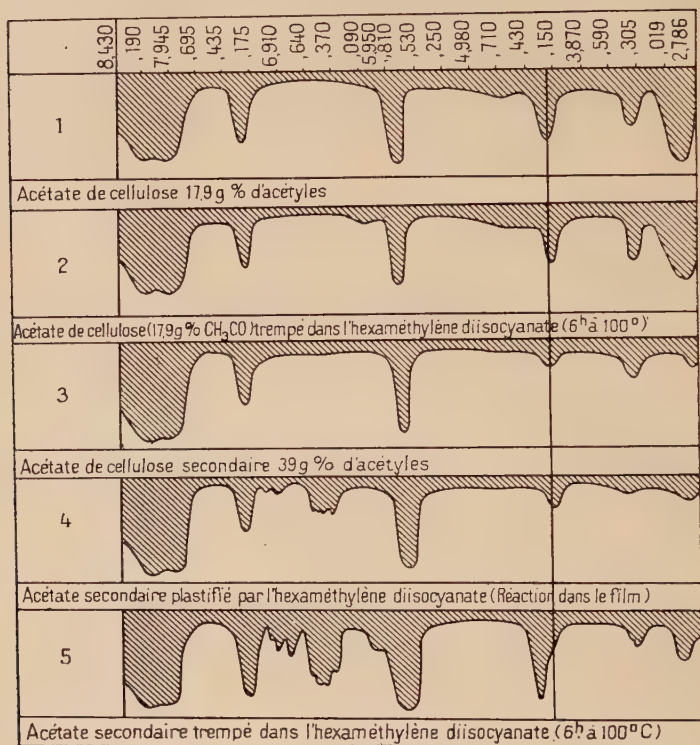


Fig. 10.

au benzène, le polymère contient 1,83-1,95 o/o d'azote, ce qui semble indiquer une réaction moins poussée que par trempage. La bande de l'uréthane vers 6,5 μ et un certain élargissement des bandes du carbonyle (vers 5,67 μ) et des amines (vers 2,8 μ) sont un indice d'une réaction du diisocyanate sur l'ester cellulosique. Mais la bande de la fonction isocyanique à 4,38 μ n'est pas représentée.

V. — Discussions et conclusions.

1° La réaction d'un diisocyanate organique sur un acétate de cellulose contenant des OH libres permet la formation de ponts inter et intramoléculaires ainsi que des ramifications (fig. 1).

Les ponts intermoléculaires contribuent seuls à la réticulation du polymère linéaire en un gel tridimensionnel. Les ponts intramoléculaires peuvent provoquer un repliement des macromolécules par liaisons pontales sur une même chaîne. Dans ces deux cas, une demi-molécule d'hexaméthylène 1-6 diisocyanate est fixée par OH libres (un atome d'azote par OH).

La formation de ramifications conduirait à la fixation d'une molécule d'hexaméthylène 1-6 diisocyanate (deux atomes d'azote par OH).

En pratique, les trois possibilités de réaction peuvent coexister. Nous avons cherché dans la figure 11 à situer les taux d'azote des

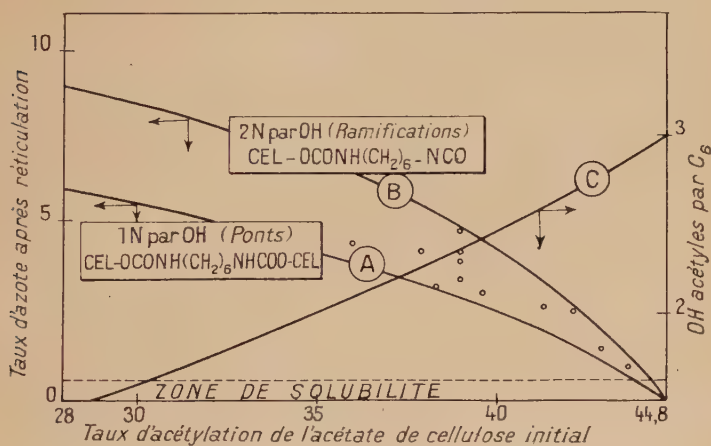


Fig. 11. — (o points expérimentaux).

polymères obtenus (tableaux X et XI) par rapport aux courbes des taux d'azote théoriques calculés en fonction des taux d'acétylation de l'acétate de cellulose initial dans les cas limites de formation de ponts ou de ramifications.

Si l'on désigne par :

M La masse du motif élémentaire d'un reste anhydroglucose partiellement acétylé de l'acétate de cellulose initial.

M_1 La masse du motif M dont tous les oxhydriles participent à la formation de « ponts » hexaméthylène dicarbamates.

M_2 La masse du même motif M dont tous les oxhydriles seraient à l'origine de ramifications.

α Le nombre d'oxhydriles acétylés par reste anhydre glucose.

La série des cinq relations suivantes permet de calculer pour chaque taux d'acétylation initial les taux d'azote N_1 o/o et N_2 o/o de l'acétylcellulose respectivement ponté et ramifié :

$$N_2 > N_1$$

(Dans la pratique, le taux d'azote maximum trouvé sera compris entre les deux taux d'azote théoriques).

$$M = 159 + 43x + 1(3 - x) \quad (1)$$

$$M_1 = 159 + 43x + 1(3 - x) + (3 - x) \frac{168}{2} \quad (2)$$

$$N_1 = \frac{1400(3 - x)}{M_1} \quad (3)$$

$$M_2 = 159 + 43x + 1(3 - x) + (3 - x)168 \quad (4)$$

$$N_2 = \frac{2800(3 - x)}{M_2} \quad (5)$$

Dans la figure 11, nous avons porté :

— la courbe A qui donne les taux d'azote théoriques pour une formation de ponts intermoléculaires ou intramoléculaires,

— la courbe B qui donne les taux d'azote théoriques pour une réaction conduisant uniquement à des ramifications,

— la courbe C, qui indique le nombre d'OH acétylés par groupe anhydroglucose en fonction du taux d'acétylation.

2° Pour des acétates de cellulose dont le taux d'acétylation est inférieur à 42 o/o CH_3CO environ, les taux d'azote obtenus après réaction en solution se situent pour la plupart dans le faisceau des deux courbes A et B (fig. 11) sans pouvoir affirmer s'il y a une concentration plus forte de ponts que de ramifications. Celles-ci en raison de leurs fonctions isocyaniques libres sont décelables dans certains cas, par *analyse spectrographique dans l'infra-rouge*, avec apparition d'une bande caractéristique de la fonction NCO vers $4,38 \mu$.

La réaction de l'hexaméthylène 1-6 diisocyanate dans des solutions d'acétate de cellulose conduit rapidement à une prise en gel avec formation d'un polymère tridimensionnel insoluble, due à des *ponts intermoléculaires* (le nombre de liaisons pontales nécessaires à la prise en gel est très faible). Ainsi pour un acétate de cellulose secondaire l'insolubilisation est obtenue pour un taux d'azote moyen de 0,6 o/o ce qui correspond environ à un *pont* tous les huit groupes glucoses.

Pourtant si l'on poursuit la réaction, le taux d'azote s'accroît pour atteindre une valeur voisine de la valeur théorique prévisible dans le cas d'un polymère tridimensionnel, la réaction se passe en deux stades (fig. 3) : tout d'abord les macromolécules linéaires (stade a) donnent lieu à la formation d'un réseau tridimensionnel (stade b), puis le diisocyanate continue à réagir pour donner des ramifications (stade c). La quantité d'hexaméthylène 1-6 diisocyanate, ayant contribué à la formation de liaisons pontales est très faible.

3° *La variation des viscosités spécifiques des solutions* en cours de réticulation permet de suivre le mécanisme de la réticulation :

Ainsi pour des solutions concentrées en polymère ($c \gg 1$ o/o) la viscosité spécifique s'accroît indéfiniment à l'apparition du point de gel, ce qui prouve la formation de ponts intermoléculaires (fig. 6).

Par contre pour des solutions diluées en polymère ($c = 0,2$ o/o par exemple) et des degrés de réaction équivalents, on observe peu de variation de la viscosité spécifique, qui peut passer dans certains cas par un minimum. Il semble que nous assistions à une formation de ponts intramoléculaires provoquant un repliement des macromolécules en solution.

CHAPITRE III

RÉACTION DE L'HEXAMÉTHYLÈNE 1-6 DIISOCYANATE SUR UN ACÉTATE DE CELLULOSE A HAUT TAUX D'ACÉTYLATION

Avec des acétates de cellulose fortement acétylés nous avons vu qu'il était possible de préparer des dérivés du type acéto-hexaméthylène dicarbamate de cellulose conservant leur solubilité dans les solvants du polymère initial.

I. — Etude de la réaction.

Nous avons cherché tout d'abord à préparer ces dérivés, dans diverses conditions expérimentales pour étudier la variation de leur masse moléculaire afin de confirmer si la réaction a donné lieu à une réticulation malgré le faible taux d'azote obtenu.

Les résultats expérimentaux sont résumés dans le tableau XXI.

Discussion.

Si les réactions sont effectuées, comme précédemment, sur 100 cm³ d'une solution à 5 o/o d'acétate de cellulose contenant de l'hexaméthylène diisocyanate, les esters obtenus restent solubles lorsque la fixation d'azote n'excède pas 0,2 o/o (Essais 1, 4, 19 tableau XXI).

Ce taux d'azote de 0,2 o/o est bien inférieur aux taux d'azote théoriques prévisibles dans le cas d'une formation exclusive de ponts (0,71 o/o) ou de ramifications (1,37 o/o).

Dès qu'on essaye d'accroître les quantités des réactifs en présence

TABLEAU XXI

Essai	Poids acétate cellulose utilisé en g.	Volume de solution	Hexaméthylène diisocyanate		Durée de chauffage	Solubilité dans CH ₂ Cl ₂ : 90 vol. C ₂ H ₅ OH : 10 vol.	N ₂ g. o/o des fractions solubles
			Poids en g.	x fois théorie			
Réaction en solution dans dioxane (température = 100° C)							
1	5 g.	100 cm ³ dioxane	0,7	3 fois	16 h.	totale	0,11
2	5 g.	100 cm ³	1	3 fois	16 h.	partielle	—
3	5 g.	100 cm ³	1	3 fois	15 h. 15	totale	0,02
4	5 g.	100 cm ³	1	3 fois	15 h. 15	totale	0,08
5	200 g.	4 000 cm ³	28	3 fois	15 h.	partielle	—
6	200 g.	4 000 cm ³	28	3 fois	3 h.	partielle	—
7	200 g.	4 000 cm ³	9	1 fois	4 h.	partielle	—
8	50 g.	1 000 cm ³	7	3 fois	13 h. 50	partielle	0,22
9	»	»	»	»	18 h. 00	partielle	0,24
10	»	»	»	»	21 h. 40	partielle	—
11	»	»	»	»	38 h. 00	partielle	—
12	»	»	»	»	43 h. 50	partielle	—
13	»	»	»	»	46 h. 40	partielle	—
14	»	»	»	»	125 h. 00	partielle	—
15	»	»	»	»	1 h.	totale	0,13
16	»	»	»	»	2 h.	totale	0,18
17	»	»	»	»	3 h.	totale	0,17
18	»	»	»	»	4 h.	totale	0,18
Réaction en solution dans chlorure de méthylène (température = 40° C)							
19	5 g.	100 cm ³	1	3 fois	16 h.	totale	0,07
20	200 g.	4 000 cm ³	9	1 fois	27 h.	totale	0,150
21	200 g.	4 000 cm ³	18	2 fois	27 h.	totale	0,135

(essais 5, 6, 8 à 14 du tableau XXI) en suivant un mode opératoire analogue, les polymères obtenus deviennent partiellement ou totalement insolubles, même après diminution de la durée de réaction (essai 6) ou des quantités d'hexaméthylène diisocyanate en présence (essai 7). Cette insolubilisation doit être due en particulier au fait que, dès le début de la purification au soxhlet, l'hexaméthylène diisocyanate restant par inclusion dans le polymère peut continuer à réagir. Nous avons été alors amenés à stopper la réaction par introduction d'alcool éthylique. L'intérêt de cette méthode est souligné par les deux essais 3 et 4, qui ont été menés en parallèle ; l'essai 3 ayant été bloqué par l'alcool éthylique avant purification donne un polymère à taux d'azote plus faible. Dans de telles conditions opératoires,

toires, il est alors possible d'obtenir un polymère restant soluble après réaction (essais 3, 15, 16, 17, 18, 20, 21).

Cette étude nous a permis de préparer un certain nombre d'acétates de cellulose, qui, après réaction avec l'hexaméthylène diisocyanate, restent solubles dans le mélange solvant chlorure de méthylène-alcool éthylique 90 volumes-10 volumes, en donnant des solutions limpides.

Tous ces polymères, après lavage au benzène dans lequel ils sont pratiquement insolubles, sont mis en solution dans le mélange chlorure de méthylène-alcool éthylique, puis subissent une deuxième purification après récupération de cette solution par filtration. De ce fait, ces esters, ne portent plus aucune fonction isocyanique libre sur leurs chaînes, mais des fonctions uréthanes ($-\text{NH}-\text{CO}-\text{OC}_2\text{H}_5$) stables.

II. — Etude des solutions de triacétates réticulés.

1) MESURE DE LA MASSE MOLÉCULAIRE

A) *Mesures osmotiques.* — La mesure de la pression osmotique (π) des solutions diluées de polymère est jusqu'à présent la méthode la plus sûre pour déterminer leur masse moléculaire moyenne numérique \bar{M}_n .

On sait que les pressions osmotiques « réduites » $\frac{\pi}{c}$ de solution à concentrations C décroissantes tendent linéairement vers une valeur limite indépendante du solvant.

La valeur de $\frac{\pi}{c}$ pour c tendant vers 0 permet d'atteindre la masse moléculaire moyenne en nombre \bar{M}_n des molécules dissoutes.

$$\boxed{\bar{M}_n = \frac{RT}{\frac{\pi}{c}}}$$

($c \rightarrow 0$)

D'après Huggins (48-49) la variation de $\frac{\pi}{c_2}$ avec la concentration est de la forme :

$$\frac{\pi}{c_2} = \frac{RT}{M_2} + \frac{RT}{M_1} \times \frac{d_1}{d_2} (0,5 - \mu)c_2 + \dots$$

π étant la pression osmotique en centimètres d'eau d'une solution de concentration c_2 grammes par centimètre cube,

R constante des gaz parfaits = 85,05 en atmosphères par degré et molécule,

d_1 et d_2 les densités respectives des solvants et du corps dissous,

M_1 masse moléculaire du solvant,

M_2 masse moléculaire du corps dissous ou \bar{M}_n .

μ est une constante dépendant du système polymère-solvant (Pour $\mu = 0,5$ la pente de la droite est nulle ; pour μ inférieur ou supérieur à 0,5 la pente de la droite est positive ou négative). La valeur de cette pente sera d'autant plus forte que le pouvoir solvant sera plus élevé.

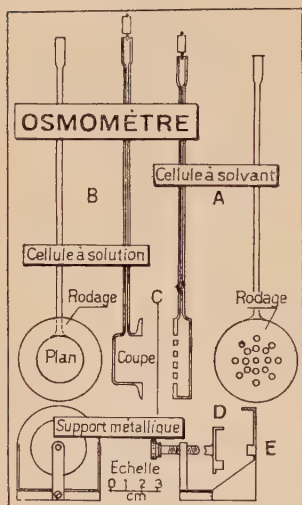


Fig. 12.

a) *Osmomètre* (43), (44). — Les mesures sont effectuées sur des solutions du même polymère à plusieurs concentrations entre 0,2 et 1,5 g. pour 100 cm³ dans un *osmomètre* en verre à deux cellules décrit par P. Clément (56).

L'*osmomètre* est composé (fig. 12) d'une cellule à solvant A, cylindre, dont une paroi, perforée et rodée supporte la membrane semi-perméable C. La cellule à solution B, un peu différente, porte une collerette rodée permettant de l'appliquer contre le compartiment A. La pression osmotique, qui s'exerce dans le compartiment B provoque une dénivellation dans les deux semi-capillaires et empêche le flottement de la membrane semi-perméable qui vient

s'appliquer sur la paroi perforée. L'appareil, maintenu dans un support métallique DE, est rempli facilement par un tube capillaire qui peut être adapté sur une seringue de Pravaz.

b) *Membranes semi-perméables*. — Nous avons utilisé des membranes de différentes porosités préparées par évaporation d'un colloïdion de nitrocellulose haute viscosité à 11-12 o/o d'azote. Les membranes lâches (a) et serrées (b) sont préparées à partir des deux compositions suivantes (45), (46).

a) {	Alcool à 95° . . .	350 cm ³	b) {	Alcool à 98° . . .	250 cm ³
	Ether	600 cm ³		Ether	700 cm ³
	Solution à 3 o/o . .			Solution à 5 o/o . .	

Dans les colloïdions filtrés et ébullés, on plonge des plaques de verre (9 x 12 cm.) qui sont retirées lentement, puis égouttées verticalement

en atmosphère d'éther. Après séchage à l'air, jusqu'à disparition de l'odeur d'éther, les plaques sont plongées dans l'eau, pour coaguler la nitrocellulose qui se détache alors sous forme de pellicule. Cette membrane est ensuite traitée dans des mélanges eau-alcool, dans l'alcool et, enfin, dans le solvant utilisé pour les mesures osmotiques, mélange CH_2Cl_2 (90)- $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (10), en particulier. Pour les solvants qui dissolvent la nitrocellulose, il est nécessaire de dénitrer les membranes dans une solution aqueuse à 20 o/o de sulfure d'ammonium du commerce.

c) *Technique des mesures*. — Celles-ci consistent, après remplissage des compartiments solvant et solution, et obtention de l'équilibre osmotique à mesurer la hauteur de la colonne liquide à l'aide d'un dispositif optique de projection permettant une précision de lecture du dixième de millimètre.

B) *Mesures viscosimétriques*. — Toutes les mesures ont été effectuées par écoulement de solutions de concentration inférieures à 1 o/o dans un tube capillaire (type Baumé). La constante K_0 du tube a été choisie de façon à obtenir avec le solvant pur des temps d'écoulement de l'ordre de la minute. Si η et η_0 , d et d_0 sont les viscosités et les densités respectives de la solution et du solvant, t et t_0 les temps d'écoulement, on peut définir la viscosité spécifique de la solution par η_{spec} :

$$\eta_{\text{spec}} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0}$$

avec :

$$\begin{aligned}\eta &= K_0 dt \\ \eta_0 &= K_0 d_0 t_0.\end{aligned}$$

La relation qui existe entre la viscosité spécifique réduite $\frac{\eta_{\text{spec}}}{c}$ et la concentration est sensiblement linéaire (pour des concentrations comprises entre 0,2 et 1 o/o). Par extrapolation de cette droite à concentration nulle, on obtient la viscosité intrinsèque $[\eta_i]$ du polymère, dans l'équation de la droite proposée par Huggins (47), (48) :

$$\frac{\eta_{\text{spec}}}{c} = [\eta_i] + k'[\eta_i]^2 c$$

le coefficient k' qui dépend du système polymère-solvant est d'autant plus élevé que l'action solvante du mélange est plus faible (Alfrey) (53), (57).

La viscosité intrinsèque du polymère est liée à sa masse moléculaire viscosimétrique \bar{M}_v par la formule :

$$\bar{M}_v = K[\eta_i]^\alpha$$

(Les coefficients K et α étant des constantes qui dépendent du polymère).

2) CARACTÉRISTIQUES DE L'ACÉTATE DE CELLULOSE

L'étude des solutions diluées de cet acétate de cellulose conduit aux résultats suivants :

Viscosité intrinsèque = 1,70.

$\overline{M}_n = 70\,500$.

$\overline{DP} = 250$.

Taux d'acétyles = 43,6 o/o.

Une macromolécule d'acétate de cellulose ayant un \overline{DP} voisin de 250 doit porter environ 35 fonctions OH libres. Mais en réalité, ce polymère est un composé *polymoléculaire* dont les molécules ne sont pas toutes de même longueur. La cinétique de la réaction doit être beaucoup influencée par la masse moléculaire. Nous avons étudié dans ce qui suit les caractéristiques moléculaires des esters acétiques avant et après réaction avec l'hexaméthylène diisocyanate.

3) CARACTÉRISTIQUES MOLÉCULAIRES
DES SOLUTIONS DE TRIACÉTATES RÉTICULÉS

Nous avons étudié la variation des caractéristiques moléculaires pour des durées de réaction croissantes (tableau XXII). Nous avons vu que pour conserver la solubilité des esters acétohexaméthylène carbamates de cellulose, le taux d'azote ne doit pas être supérieur à 0,2 o/o.

a) *Les mesures osmotiques* montrent que le degré de polymérisation moyen en nombre est *presque doublé* dans la plupart des essais ce qui confirme la formation de ponts intermoléculaires (fig. 13 à 20, tableau XXII).

Pour une réaction 1 heure à 100° C, la masse moléculaire moyenne en nombre est peu modifiée (essai 15). Si l'on poursuit le chauffage, la masse moléculaire *croît* très rapidement à 100° et plus lentement à 40° (fig. 21).

b) *Mesures viscosimétriques* (fig. 22, 23). — Si l'on porte les viscosités spécifiques pour une concentration de 1 g. o/o et les viscosités intrinsèques en fonction de la durée de la réaction on observe que les viscosités passent par un *maximum* très accentué dans le cas des viscosités spécifiques et moins accentué dans le cas des viscosités intrinsèques (fig. 24).

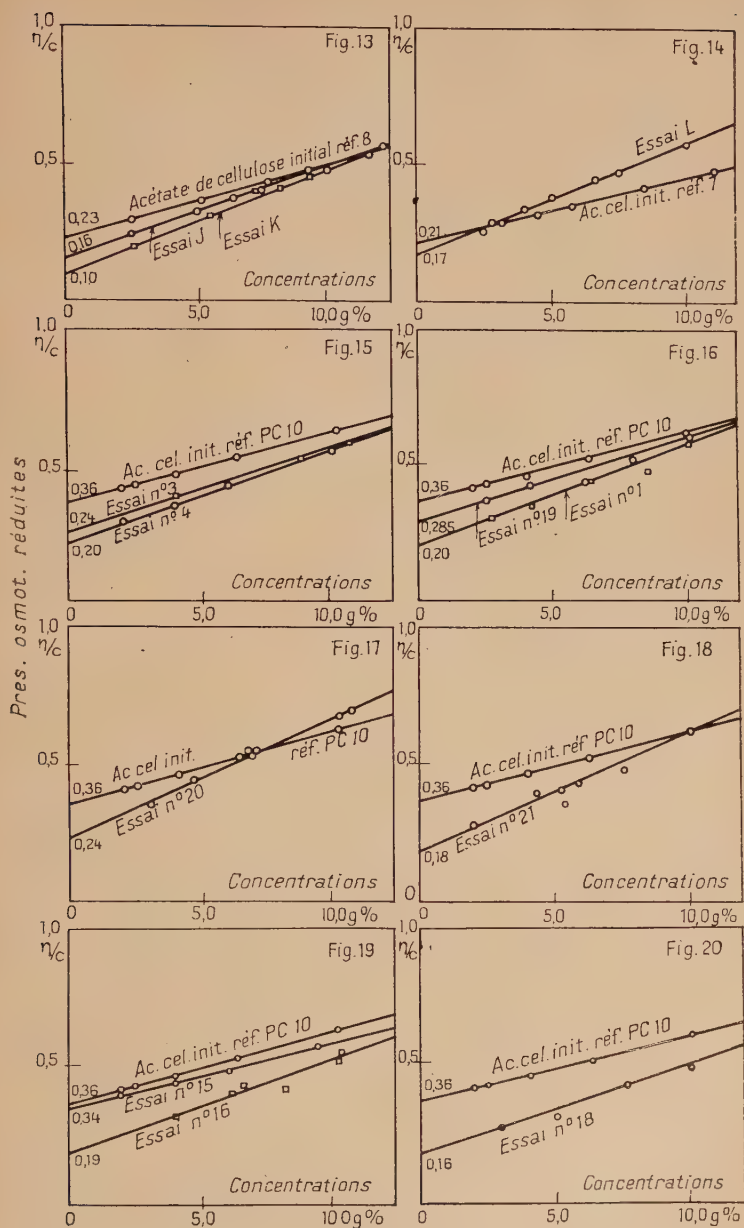


Fig. 13 à 20.

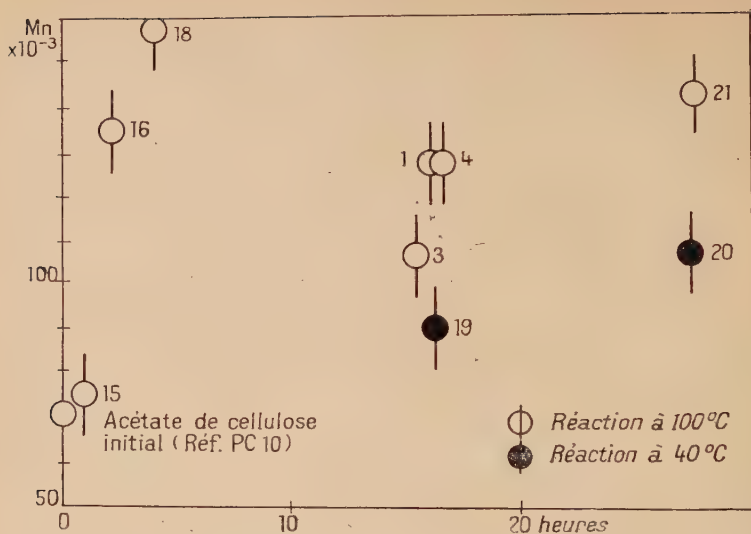


Fig. 21. — Variation de la masse moléculaire numérique des acéto-hexaméthylène-dicarbamates de cellulose avec la durée de la réaction.

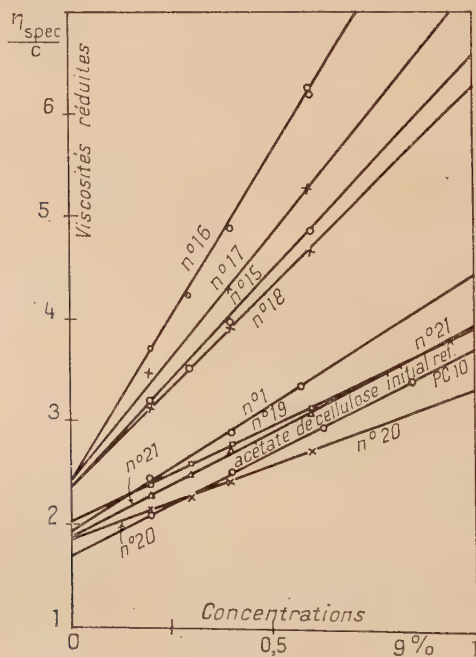


Fig. 22.

On peut en conclure que la réaction s'effectue très grossièrement en deux stades :

1° Réaction ne donnant lieu qu'à des ramifications :



2° Réarrangement moléculaire par réaction ultérieure avec formation de ponts :

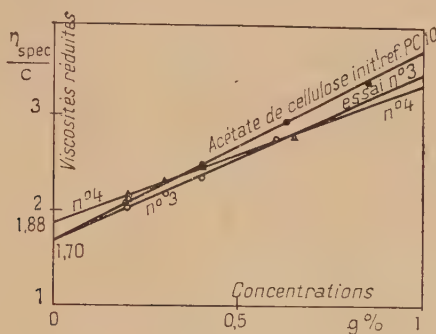
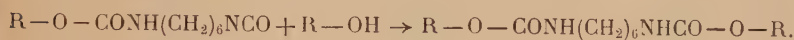


Fig. 23.

En effet, pour une durée de réaction de 1 à 4 heures à 100° C, les taux d'azote des composés obtenus sont très voisins (essais 15, 16, 17, 18 du tableau XXII). Pourtant les viscosités spécifiques et intrinsèques passent par un maximum assez accentué. Cette variation doit être due à la formation très rapide de ramifications qui alourdissent la molécule. La viscosité commence à croître. Un réarrangement ultérieur conduit à la formation de ponts intermoléculaires qui doublent la masse moléculaire. La viscosité passe alors par un maximum, puis décroît. Cette décroissance peut être due à la formation de ponts intramoléculaires à la faveur des fonctions isocyaniques qui sont aux extrémités des ramifications, ces ponts intramoléculaires contribuant à un certain pelotonnement des molécules.

Note. — Le radical R représente une chaîne acétocellulosique portant des fonctions oxhydriles libres.

Tous ces essais ont été effectués avec le même ester acétique mais nous avons également porté dans le tableau XXII les variations des

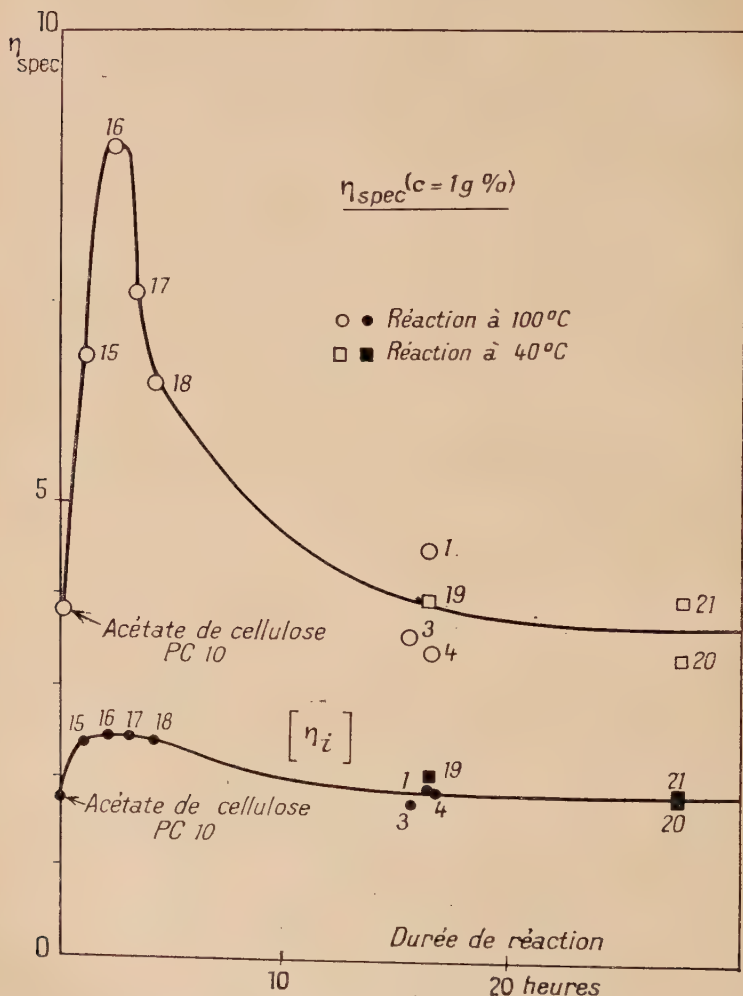


Fig. 24. — Variation de la viscosité intrinsèque et de la viscosité spécifique des acéto-hexaméthylène dicarbamates de cellulose.

viscosités et des masses moléculaires moyennes en nombre \bar{M}_n des polymères réticulés (réf. J-K-L) dont la préparation est résumée dans le tableau XI.

TABLEAU XXII

Acétate cellulose initial	Réticulation		Viscosi- métrie		Osmométrie			
CH ₃ CO g. o/o	Essais	Azote g. o/o	$[\eta]$	k'	$\frac{\pi}{c}$ $c \rightarrow 0$	\overline{M}_n	\overline{DP} probable	μ à 25°
43,6 (Réf. 8, tableau IX)	—	—	2,5	0,975	0,23	110 000	390	
	Essai J	0,85	2,05	1,33	0,16	158 500	515 à 538	0,37
	Tableau X					(fig. 13)		
	Essai K Tableau X	0,125	3,3	0,75	0,10	253 500 (fig. 13)	830 à 863	0,32
43,6 (Réf. 7, tableau IX)	—	—	2,35	1,02	0,21	120 500	427	
	Essai L Tableau X	0,11	2,8	0,795	0,17	144 000 (fig. 14)	487 à 507	0,31
43,6 (Réf. PC 10)	—	—	1,70	0,71	0,36	70 500	250	0,38
	3	0,02	1,70	0,615	0,24	105 500	344 à 358	0,35
	4	0,08	1,88	0,425	0,20	126 400	412 à 430	0,29
	15	0,135	2,35	0,76	0,34	74 500	242 à 252	0,39
	16	0,18	2,4	0,975	0,19	133 500	435 à 453	0,35
	17	0,175	2,4	0,785				
	18	0,185	2,35	0,715	0,16	158 500	515 à 538	0,34
	19	0,07	2,02	0,46	0,285	89 000	290 à 310	0,36
	20	0,15	1,84	0,44	0,24	105 500	344 à 358	0,30
	21	0,135	1,86	0,61	0,18	140 000	458 à 477	0,29
	1	0,115	1,92	0,675	0,20	126 500	412 à 430	0,32

III. — Discussions et conclusions.

1° Les acétates de cellulose à hauts taux d'acétylation sont encore solubles après réaction avec l'hexaméthylène 1-6 diisocyanate si le taux d'azote fixé ne dépasse pas 0,2 o/o environ.

2° La masse moléculaire moyenne en nombre (mesure osmotique) est alors doublée, ce résultat est en accord avec Flory (61) qui a observé également pour une variation plus importante de la masse moléculaire une réticulation avec formation d'un gel tridimensionnel insoluble.

Les valeurs viscosimétriques ne permettant pas d'atteindre la masse moléculaire vraie, les ramifications qui se forment doivent perturber

considérablement le comportement en solution des macromolécules et influencer la pente des droites $\frac{\eta_{\text{spec}}}{c} = f(c)$.

\bar{M}_n est très sensible à la variation de la répartition des molécules *peu polymérisées*. Par contre la moyenne pondérale viscosimétrique, liée à la viscosité intrinsèque $[\eta]$, est surtout affectée par les molécules de degré de polymérisation élevé (42).

3° La majeure partie de l'azote provenant des fonctions uréthanes doit être fixée sous forme de ramifications ou de ponts intramoléculaires qui ne contribuent pas à la variation de \bar{M}_n . Toutes les fonctions oxhydrides ne sont d'ailleurs pas bloquées par les fonctions isocyaniques, le pourcentage d'oxhydrides bloqués variant de 10 à 20 o/o environ. Ainsi, les viscosités intrinsèques, qui passent par un léger maximum au cours de la réaction, indiquent qu'il doit se fixer sur les chaînes, tout d'abord des ramifications (\bar{M}_n peu changé), puis les ramifications contribuent à la formation de ponts intermoléculaires (\bar{M}_n doublé et viscosités intrinsèques légèrement augmentées avec un fort accroissement de la pente des droites $\frac{\eta_{\text{cesp}}}{c} = f(c)$).

Enfin, les molécules paraissent subir un changement de forme en solution, par formation de ponts intramoléculaires. Ce repliement des chaînes macromoléculaires pourrait expliquer la *diminution de la viscosité spécifique en solution*.

Dans la formule: $\bar{M}_v = K[\eta]^\alpha$ il semble que les coefficients K et α ne doivent pas avoir la même valeur pour un polymère réticulé et non réticulé (Une opération de fractionnement pourrait permettre l'estimation de cette variation de K et de α avec le taux de pontage). Valyi, Janssen et Mark (63) ont tracé les courbes de distribution viscosimétriques pour les polystyrènes à différents taux de réticulation. Ils admettent que la variation de K et de α avec la structure des chaînes est très faible, ce qui est probable, par suite de la faible quantité de réactif divinylque introduite dans le styrène en cours de polymérisation. Les courbes de distribution obtenues montrent un étalement de la distribution vers les hauts poids moléculaires, d'autant plus prononcé que le taux de réticulation est plus grand. Mais le fractionnement peut permettre de sélectionner les macromolécules non seulement en fonction de leur masse moléculaire (61) mais aussi en fonction de leur composition chimique. En particulier, dans le cas des molécules d'acétate de cellulose ayant réagi avec l'hexaméthylène diisocyanate, l'influence du solvant ou du non-solvant utilisé dans le fractionnement doit être très importante, par suite de la fixation sur les chaînes macromoléculaires de fonctions uréthanes — O — CO — NH — R à caractère fortement polaire.

La variation de la pente des droites osmotiques semblerait indi-

quer une solvation plus importante de l'acétate de cellulose partant de fonctions uréthanes. Le mélange CH_2Cl_2 90 vol.- $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 10 vol. serait alors un meilleur solvant (Dobry (45)). Nous constatons (fig. 25) qu'à un léger accroissement du poids moléculaire par pontage, semble correspondre une augmentation progressive de la pente des droites

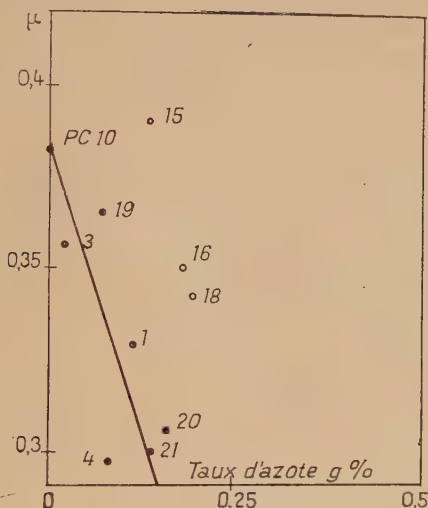


Fig. 25. — Variation du coefficient μ avec le taux d'azote des acéto hexaméthylène dicarbamates de cellulose.

définissant la pression osmotique réduite en fonction de la concentration $\frac{\pi}{c} = f(c)$ d'où une diminution du coefficient μ d'Huggins.

Doty, Brownstein et Schlener (62) observent, au contraire, une variation linéaire du coefficient proportionnelle au pourcentage de ponts, dans le cas de copolymères divinyl-benzène-styrène. Cette divergence peut être expliquée par une influence prédominante des ramifications sur les ponts intermoléculaires.

CHAPITRE IV

PRÉPARATION ET PROPRIÉTÉS MÉCANIQUES DE FILMS D'ACÉTATE DE CELLULOSE RÉTICULÉ

Nous avons enfin envisagé la préparation et l'étude des propriétés mécaniques de films d'acétate de cellulose modifiés par réaction avec l'hexaméthylène 1-6 diisocyanate et le métatolylène, 2-4 diisocyanate.

Diverses méthodes permettent d'obtenir des films transparents :

I. — PRÉPARATION DE FILMS par une technique qui consiste à déposer sur une plaque de verre *des solutions d'acétate de cellulose secondaire* dans l'acétone (anhydre et sans alcool) *contenant des quantités croissantes d'hexaméthylène diisocyanate* n'ayant pas encore eu le temps de réagir. La solution, après coulée sur glace et évaporation du solvant volatil, donne un film qui est chauffé à l'étuve à 80°-85° C. L'hexaméthylène 1-6 diisocyanate retenu réagit alors dans le film d'acétate de cellulose ainsi formé.

Mode opératoire. — Une solution acétonique à 20 o/o d'acétate de cellulose secondaire (39 o/o CH_3CO) est, après filtration, additionnée de .2 fois, 1 fois, 0,5, 0,25 fois la quantité théorique d'hexaméthylène diisocyanate nécessaire à la formation de ponts intermoléculaires. Les films sont plastifiés en outre avec un mélange (triphenyl phosphate 50-tricrésyl phosphate 50) dans la proportion de 30 g. pour 100 g. du polymère (Ces plastifiants sont inertes vis-à-vis des diisocyanates).

Un dynamomètre Schopper à enregistrement graphique a été utilisé pour la détermination de la courbe force-allongement.

Résultats expérimentaux.

1) Les résultats dynamométriques sont résumés dans le tableau XXIII.

2) Nous avons également étudié le retrait des films après trempage dans l'eau et séchage à 100° C; nous avons ensuite comparé ces résultats avec la quantité d'eau fixée par l'ester cellulosique et mesurée par une méthode analogue à la méthode « des restes » conçue par Schreinemakers et développée par G. Champetier (65) et P. Clément (66), qui consiste à mettre le film en présence d'une solution saline de titre connu; la variation de concentration de la solution surnageante permet de calculer la quantité d'eau absorbée. La comparaison des résultats montre que ceux-ci varient dans le même sens, le film non plastifié est moins sensible à l'eau après traitement à l'hexaméthylène diisocyanate que le film plastifié ayant subi le même traitement (voir tableau XXIII, p. 93).

3) Les films obtenus sont très cassants, aussi les résultats dynamométriques précédents sont-ils difficiles à interpréter. A une augmentation de la charge à la rupture correspond une diminution de l'allongement. De plus, le retrait et l'hygroscopicité ne semblent diminuer que dans le cas d'un film d'acétate de cellulose non plastifié traité par l'hexaméthylène diisocyanate.

TABLEAU XXIII

N°		Yield point kg/cm ²	Résis- tance à rupture kg/cm ²	Allon- gement o/o	Retrait o/o	Molécule d'eau absorbée /C ₆	
						Gonflement	
						1 heure	8 jours
1	Témoin non plastifié (Acétate de cellulose secondaire) .	600	855	32	4,13	0,94	0,92
2	Acétate de cellulose + 2 fois la quantité théorique d'hexa- méthylène diiso- cyanate	520	690	35	2,30	0,5	0,35
3	+ 1 fois la quantité théorique d'hexa- méthylène diiso- cyanate	835	970	29	2,46	0,63	0,72
4	Témoin plastifié . .	835	890	25	1,92	0,25	0,36
5	Acétate de cellulose + 2 fois la théorie d'hexaméthylène diisocyanate . .	700		18	1,94	0,25	0,36
6	+ 1 fois la théorie.	770	875	26	2,14	0,25	0,41
7	+ 0,5 fois la théorie.	800		14	1,83	0,26	0,41
8	+ 0,25 fois la théo- rie	770		16	1,86	0,23	0,41

II. — LA RÉACTION D'UN DIISOCYANATE PEUT ÊTRE RÉALISÉE AUSSI EN CONTINU PAR TREMPAGE DE FILMS D'ACÉTATE DE CELLULOSE SECONDAIRE DANS LE RÉACTIF (hexaméthylène 1-6 diisocyanate et *m*-tolylène 2-4 diisocyanate), puis passage dans un couloir de séchage chauffé à 85°-90° C pour accélérer la réaction.

Avant de passer dans le réactif diisocyanique (vitesse 30 cm. par minute), le film peut subir un prétraitement gonflant (dans un mélange acétone 30-benzène 70, par exemple), qui permet une meilleure pénétration du réactif diisocyanique.

Les résultats expérimentaux sont résumés dans les tableaux XXIV et XXV.

TABLEAU XXIV

Trempage de films plastifiés d'acétate de cellulose secondaire dans l'hexaméthylène diisocyanate.

N°		Yield point kg./cm ²	Résistance à la rupture kg./cm ²	Allongement o/o	Elmendorf kg./cm ²	Pliures Schopper	Retrait o/o	Solubilité dans l'acétone
1	Acétate secondaire témoin.	690	890	37	25	32	1,82	Totale
Trempage direct dans l'hexaméthylène diisocyanate								
2	Trempage à 85°-90°.	740	860	26	25	25	1,72	Nulle
3	» 90°-95°.	740	930	33	30	25	1,83	Nulle
4	» 80°-90°.	760	915	28	28	15	1,75	Partielle
Trempage dans l'hexaméthylène diisocyanate après gonflement dans : acétone 30 vol. benzène 70 vol.								
5	Trempage à 25° . .	800	905	28	25	17 fragile	1,82	Nulle
6	» 90°-95°.	760	825	24	23	14 fragile	1,80	Partielle
7	» 75°-85°.	810	860	27	21	13 cassant	1,69	Nulle
8	» 85° . .	825	880	25	24	16 cassant	1,62	Nulle

Après traitement, le film est devenu insoluble dans l'acétone. Les films traités par l'hexaméthylène diisocyanate étaient, en général, moins cassants que les films traités par le *m*-tolylène diisocyanate (figures 26 et 27).

TABLEAU XXV

Trempage de films plastifiés d'acétate de cellulose secondaire dans le m-tolylène 2-4 diisocyanate.

N°		Yield point kg./cm ²	Résistance à la rupture kg./cm ²	Allongement o/o	Elmendorf kg./cm ²	Pliures Schopper	Retrait o/o	Solubilité dans l'acétone
1	Acétate secondaire témoin.	725	860	28	22	22	2,01	Totale
2	Témoin gonflé dans :							
	acétone 30	690	845	28	24	23	1,86	Totale
	benzène 70							
Trempage direct dans le <i>m</i> -tolylène, 2-4 diisocyanate								
3	Trempage à 75°-80°	910	Cassant	8	10	0	1,04	Insoluble
4	» 90°	925	Cassant	10	6	0	1,05	
Trempage dans le <i>m</i> -tolylène, 2-4 diisocyanate après gonflement dans : acétone 30 vol. benzène 70 vol.								
5	Trempage à 75°-80°	925	Cassant	8	10	0	1,14	Insoluble
Trempage dans le mélange <i>m</i> -tolylène, 2-4 diisocyanate 50 vol. hexaméthylène 1-6 diisocyanate 50 vol.								
6	Trempage direct dans les réactifs diisocyaniques à 85°-98°	905	Cassant	12	8	4	1,05	Insoluble
7	Trempage dans les réactifs diisocyaniques à 85° après gonflement dans acétone- benzène	920	Cassant	9	11	4	1,10	Insoluble

Dans la molécule de m-tolylène 2-4 diisocyanate, les deux fonctions isocyaniques sont fixées sur un noyau benzénique d'où une certaine rigidité de cette molécule; mais pour l'hexaméthylène 1-6 diisocyanate, les deux fonctions isocyaniques sont séparées par une chaîne

polyméthylénique à six groupes CH_2 qui permettent de nombreuses possibilités de rotation autour des angles de valence.

En conclusion, les films obtenus en utilisant l'acétate de cellulose

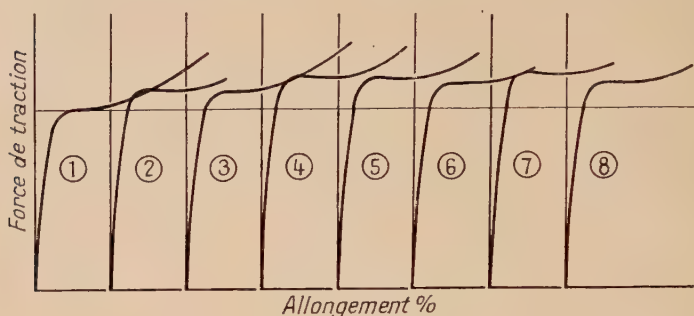


Fig. 26. — Courbes de traction.

(1) Acétate de cellulose secondaire témoin.

(2) à (8) *Idem* après réaction de l'hexaméthylène diisocyanate.

secondaire transformé par l'hexaméthylène 1-6 diisocyanate et le métatolylène 2-4 diisocyanate deviennent insolubles dans l'acétone et, dans presque tous les cas, sont cassants. Par essais de traction, on constate que, en général, la résistance à la rupture croît aux dépens de l'allongement plastique.

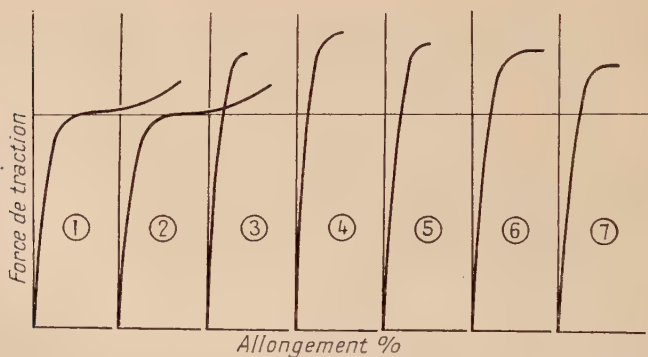


Fig. 27. — Courbes de traction.

(1) et (2) Acétate de cellulose secondaire témoin.

(3) à (5) *Idem* après réaction du *m*-tolylène 2-4 diisocyanate.

(6) et (7) *Idem* après réaction du mélange *m*-tolylène 2-4 diisocyanate (50 vol.) + hexaméthylène diisocyanate (50 vol.).

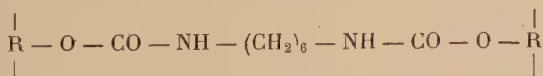
CONCLUSIONS GÉNÉRALES

Les diisocyanates organiques peuvent réagir par addition sur les fonctions oxhydriles non estérifiées des dérivés cellulosiques, avec formation de fonctions uréthanes. Nous avons étudié cette réaction qui doit permettre l'établissement de *ponts intermoléculaires ou intramoléculaires et de ramifications*. Dans chacun de ces cas, le polymère contient de l'azote qui peut être dosé par la méthode de Kjeldahl.

La réaction de la cellulose en phase hétérogène avec un diisocyanate ne permet qu'une faible fixation d'azote (0,125 o/o d'azote au maximum pour la réaction de l'hexaméthylène 1-6 diisocyanate, alors que l'on pourrait prévoir un taux d'azote théorique pouvant varier de 10 à 12,4 o/o). La réaction ne semble pas dépendre de la nature du diisocyanate utilisé ; ainsi le *m*-tolylène 2-4 diisocyanate ne permet pas une réaction plus poussée que l'hexaméthylène 1-6 diisocyanate. Avec un acétate de cellulose, soluble dans l'eau, le taux d'azote fixé demeure encore très faible. Ce résultat paraît être la conséquence du *peu d'accessibilité* des fonctions oxhydriles, bloquées par des liaisons du type hydrogène.

Par contre, avec des acétates de cellulose, dont la solubilité en milieu organique permet la réaction en phase homogène, les taux d'azote maxima trouvés varient progressivement avec le nombre d'oxhydriles libres. Les trois modifications structurales envisagées précédemment peuvent être ainsi condensées :

1° *Les ponts intermoléculaires* sont mis en évidence par la prise en gel des solutions d'acétate de cellulose contenant le diisocyanate, faisant suite à un accroissement continu de la viscosité spécifique. L'insolubilité des polymères réticulés ainsi obtenus, et leur infusibilité, sont un indice de la formation de macromolécules tridimensionnelles due aux liaisons pontales du type :



(R représentant le reste d'une macromolécule linéaire d'acétate de cellulose portant des OH estérifiés).

Avec un acétate de cellulose secondaire, ces nouvelles propriétés apparaissent pour un taux d'azote de 0,5 o/o environ (Les taux d'azote prévisibles sont respectivement de 2,8 et 4,8 o/o pour une formation stœchiométrique de liaisons pontales et de ramifications).

Avec des acétates de cellulose à haut taux d'acétylation, les liaisons pontales intermoléculaires sont mises en évidence par l'accroissement de la masse moléculaire numérique (masse moléculaire osmotique). Celle-ci peut doubler sans que le polymère devienne insoluble dans le solvant initial.

2° Les ponts intramoléculaires ont été décelés en étudiant comparativement les réactions de l'hexaméthylène diisocyanate sur l'acétate de cellulose en solutions concentrées et diluées. Alors que la viscosité spécifique des solutions concentrées croît jusqu'au point de gel, la viscosité des solutions diluées varie peu ou passe par un minimum; ce fait semble être la conséquence d'une modification structurale des macromolécules dissoutes due à la formation de liaisons pontales intramoléculaires.

3° Les ramifications sont dues à une fixation d'une seule molécule de diisocyanate par oxhydrile :



Avec des acétates de cellulose ayant réagi au maximum, les taux d'azote trouvés sont très voisins des taux théoriques prévisibles correspondant uniquement à des ramifications.

De plus, les chaînes latérales portant à leur extrémité une fonction isocyanique libre, il a été possible de déceler dans certains cas, par une analyse spectrographique dans l'infrarouge, une bande de vibration propre à cette fonction.

(Laboratoires de Recherches
de la Société Kodak-Pathé à Vincennes)

BIBLIOGRAPHIE

1. R. HOUWINCK. — *J. Phys. and Colloid Chem.*, 1943, **47**, 436.
2. E. A. HAUSER et D. S. LEBEAU. — *J. Phys. and Colloid. Chem.*, 1949, **53**, 274.
3. H. W. MELVILLE et G. W. YOUNGSON. — *Nature (Lond.)*, 1948, **161**, 803.
— *J. Chem. Soc.*, London, 1950, 1613.
4. NORRISH et BROOKMAN. — *Proc. Roy. Soc.*, 1937, A, **163**, 205.
5. R. F. BOYER et R. S. SPENCER. — *J. Polym. Science*, 1948, **3**, 97.
6. G. F. BLOOMFIELD. — *Nature (Lond.)*, 1948, **161**, 298.
7. MORRISON, HOLMES et MCINTOSH. — *Canadian J. Research*, 1946, **24**, 179.
8. J. C. BEVINGTON et R. G. W. NORRISH. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1948, 771.
9. I. JULLANDER. — *Arkiv. Kemi-Mineral Geol.*, 1945, A, **21**, 100.
10. I. JULLANDER, BRITA-STINA et BLOM-SALLIN. — *J. Polym. Science*, 1948, **3**, 804.

11. Brevets suisses 120 451 et 121 125.
12. SIGNER et VON TAVEL. — *Helv. Chem. Acta*, 1943, **26**, 1972.
13. T. URBANSKI. — *Bull. Soc. Chim. Belge*, 1948, **257**, 467.
14. H. CAMPBELL et P. JOHNSON. — *J. Polym. Science*, 1948, **3**, 735.
15. GOISSEDET. — B. F. 496 526, 1917.
16. — B. P. 130 277, 1919.
17. — U. S. A. P. 1 357 450, 1920.
18. C. S. MALM et G. F. NADEAU. — U. S. A. P. 1 991 107, 1935.
19. HEARON, HIATT et FORDYCE. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1943, **65**, 829.
20. HEARON, HIATT et FORDYCE. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1943, **65**, 833.
21. E. DYER et K. L. MC CORMICK. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1946, **68**, 986.
22. W. M. HEARON et J. B. LOBSITZ. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1948, **70**, 296.
23. S. R. W. MARTIN, J. D. MORGAN et G. WEATBERSTON. — B. I. O. S., 1946, Report n° 1944.
24. BELL, GOGGIN et GLOOR. — *German Plastics Practice*, New-York, 1946.
25. *Organic Synthesis*, **24**, 95.
26. T. CURTIUS. — *Ber.*, 1894, **27**, 778.
27. J. W. BAKER et J. B. HOLDSWORTH. — *J. Chem. Soc.*, juin 1947, 713-726.
28. I. G. FARBEN. — B. F. 903-257, 1944.
29. BAYER. — *Modern Plastics*, 1947.
30. *Monsanto Technical Bulletin*, avril 1948, n° P. 125.
31. A. W. HOFFMANN. — *Ber.*, 1870, **3**, 765.
32. A. W. HOFFMANN. — *Ber.*, 1871, **4**, 246.
33. J. S. BLAIR et G. E. P. SMITH. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1934, **56**, 907.
34. R. HILL et E. E. WALKER. — *J. Polym. Science*, 1948, **3**, 609.
35. THURINGISCHE ZELWOLLE A. G. — B. F. 885-218, août 1942.
36. I. G. FARBEN. — B. F. 885-932, septembre 1942.
37. DU PONT DE NEMOURS. — B. P. 571-975, juin 1943.
38. DU PONT DE NEMOURS. — U. S. A. P. 2 350 188, mai 1944.
39. P. ECKERT et E. HERR. — *Kunstseide und Zellwolle*, 1943, 204-210.
40. C. R. FORDYCE. — U. S. A. P. 2 128 052, 1938.
41. H. L. GRAY, T. F. MURRAY et C. J. STAUD. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1929, **51**, 1810.
42. P. J. FLORY. — *Jour. of Phys. Chem.*, 1942, **46**, 132.
43. SCHULZ. — *Z. Phys. Chem.*, 1936, A, **176**, 317.
R. H. WAGNER. — *Ind. Eng. Chem.*, 1944, **16**, 520.
B. H. ZIMM et I. MYERSEN. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1946, **68**, 911.
44. J. GRARD. — *J. Chim. Phys.*, 1932, **29**, 287.
R. FUOSS et D. MEAD. — *J. Phys. Chim.*, 1943, **47**, 59.
S. R. CARTER et B. R. RECORD. — *J. Chem. Soc. (London)*, 1939, 600.
45. A. DOBRY. — *Bull. Soc. Chim. France*, 1935, **2**, 1882.
46. P. GRABAR. — *L'ultrafiltration fractionnée*, 1943, Hermann et Cie, n° 957, Paris, 43.
47. M. L. HUGGINS. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1942, **64**, 2716.
48. M. L. HUGGINS. — *Ind. Eng. Chem.*, 1943, **35**, 216, 980.
49. M. L. HUGGINS. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1942, **64**, 1712.
50. E. KUNST et MAGAT. — *C. R.*, 1948, **227**, 903.
51. G. BEAUVALET et P. CLÉMENT. — *Bull. Soc. Chim. France*, 1949 [5], 16 p. D. 1.
52. E. O. KRAEMER. — *Ind. Eng. Chem.*, 1938, **10**, 1200.

53. T. ALFREY. — *J. of Colloid Science*, 1943, **2**, n° 1, 99.
 54. S. SIGGIA et J. G. HANNA. — *Anal. Chem.*, U. S. A., 1948, **20**, n° 11, 1084.
 55. H. E. STAGG. — *Analyst*, 1946, **71**, 557-559.
 56. P. CLÉMENT. — *Bull. Soc. Chim.*, 1949 [5], **16**, 781.
 57. P. CLÉMENT et J. POURADIER. — *J. Chim. Phys.*, 1949, **46**, 11-12, 620.
 58. R. GOVAERTS et G. SMETS. — *J. Polym. Sci.*, 1947, **2**, 612.
 59. H. DEUEL et H. NEUKOM. — *J. of Polym. Science*, 1949, **4**, 755-757.
 60. G. V. SCHULZ. — *Z. Phys. Chem.*, 1937, A, **179**, 321.
 61. P. J. FLORY. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1947, **69**, 2893.
 62. P. DOTY, M. BROWNSTEIN et W. SCHLENER. — *J. of Phys. Chem.*, 1949, **53**, 213-226.
 63. I. VALYI, A. G. JANSSEN et A. MARK. — *J. of Phys. Chem.*, 1945, **49**, 461.
 64. G. CHAMPETIER. — *Les dérivés cellulotiques*, 1947, Dunod, Paris.
 65. G. CHAMPETIER. — *Ann. Chim.*, 1933, **20**, 5.
 66. P. CLÉMENT. — *Thèse Paris*, Masson, 1947.
 67. H. ERDMANN. — *Ber.*, 1893, **26**, 2438-2443.
 68. FORBES et ANDERSON. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1940, **62**, 761.
 69. FORBES et ANDERSON. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1948, **70**, 1222.
 70. H. M. RANDALL, R. G. FOWLER, N. FUSON et J. R. DANGL. — *Infrared determination of organic structure*, New-York, 1949.
 71. C. S. MARVEL et J. M. JOHNSON. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1950, **72**, 1674.
 72. E. F. IZARD et P. W. MORGAN. — *Ind. Eng. Chem.*, 1949, **41**, 618.
 73. P. F. WILEY. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1949, **71**, 1310.
-

ÉTUDE DE LA RÉACTION DE POLYCONDENSATION DE L'ACIDE AMINO-11-UNDÉCANOÏQUE

Par ROLAND VERGOZ

INTRODUCTION

Les divers polymères synthétiques connus peuvent se classer en deux grandes catégories suivant la nature de la réaction de formation :

1° Les polymères d'addition où le motif $-R-$, qui décrit la macromolécule, est identique au monomère. Dans ce cas la réaction a lieu en trois étapes : formation d'un radical libre ou initiation, croissance de la chaîne ou réaction de propagation, enfin désactivation de la molécule. Pour décrire de telles réactions il est nécessaire de faire intervenir trois constantes de vitesse.

2° Les polymères de condensation où le motif $-R-$ est obtenu en enlevant certains atomes au monomère. Les polyesters et les polyamides appartiennent à cette catégorie.

Il y a lieu de distinguer deux cas suivant que les monomères sont bi ou polyfonctionnels.

Avec des monomères bifonctionnels on obtient des molécules linéaires tandis que les monomères polyfonctionnels conduisent à

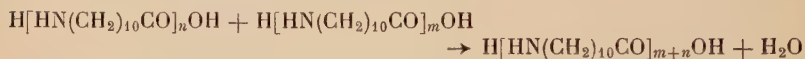
des produits gélifiés dont les propriétés physiques sont très différentes de celles des produits à chaînes droites.

Longtemps on a pensé que la réactivité des fonctions dépendait de la masse de la molécule, mais P. J. Flory (1), (2), se référant à des travaux de Rabinowitch et Wood (3), (4) et de Eyring (5), a montré que la réactivité pouvait être considérée comme indépendante de la grandeur de la molécule.

Les groupements fonctionnels peuvent être considérés indépendamment de la taille de la macromolécule, on tiendra seulement compte de leur nature chimique et des concentrations initiales.

Donc une seule constante doit permettre la description des réactions de polycondensation linéaire, si l'on part d'un produit contenant autant de groupements A que de groupements B, (A et B) étant les deux sortes de groupes réactifs. S'il y a un excès de l'un des deux on doit faire intervenir le rapport du nombre de A au nombre de B et la fonctionnalité de l'impureté. Dans tous les cas il est possible à l'aide de trois paramètres d'exprimer les grandeurs moléculaires moyennes et de donner une expression mathématique simple de la courbe de distribution du polymère (6). (7).

Dans le cas des polyamides on peut utiliser comme monomère soit un mélange équimoléculaire de diamine et de diacide à fonctions en bouts de chaîne (type Nylon) soit un ω aminoacide (type Rilsan). La réaction se produit avec dégagement d'eau :



et l'on obtient des produits de masse moléculaire d'autant plus grande que l'on élimine plus complètement l'eau formée comme l'ont montré S. R. Rafikov et V. V. Korshak (8) ainsi que Taylor (9). D'autre part G. Champetier et R. Vergoz (10) ont montré, sur l'acide amino-11-undécanoïque, qu'à partir d'un certain temps on est obligé d'admettre que la constante de vitesse décroît; ce résultat a été expliqué ultérieurement par l'existence d'une réaction d'équilibre (11) déjà signalée par R. Aelion (12). Dans ce travail nous avons essayé d'obtenir le maximum de renseignements sur la réaction de polycondensation de l'acide amino-11-undécanoïque.

Une première partie est consacrée à des considérations théoriques et à l'exposé des méthodes expérimentales utilisées.

Dans la deuxième partie, nous avons successivement :

1° étudié l'allure générale de la réaction ;

2° mis en évidence l'existence de la réaction inverse ;

- 3° calculé la constante d'équilibre de la réaction ;
 4° déterminé l'ordre de la réaction et l'énergie d'activation ;
 5° étudié la variation de la viscosité de fusion en fonction de la viscosité intrinsèque et déterminé l'énergie d'activation de l'écoulement visqueux.

PREMIÈRE PARTIE

I. — INTRODUCTION THÉORIQUE

1° DÉFINITIONS

La réaction que nous étudions peut s'écrire schématiquement :



A et B désignant respectivement les groupes $-\text{CO}_2\text{H}$ et $-\text{NH}_2$.

Bien que nous utilisions un aminoacide, il est extrêmement difficile de préparer un produit ne contenant aucune trace d'impureté fonctionnelle. Si initialement il y a un certain nombre de groupements A en excès, ce nombre reste constant au cours de la réaction car les groupements A ne peuvent disparaître qu'en réagissant avec B.

Comme nous l'indiquons en détail plus loin, les polycondensations ont été effectuées sans aucun solvant. H. Jacobson et W. H. Stockmayer (13) ont montré que dans ces conditions on pouvait négliger la formation de cycles, même lorsque le produit est fortement polycondensé, et ne s'attacher qu'aux réactions entre chaînes, en conséquence nous pouvons poser les définitions suivantes (10) :

- (1) $\left\{ \begin{array}{l} N_0 = \text{nombre de groupements B par unité de volume au temps zéro.} \\ N = \text{» » B » » au temps } t. \\ n_0 = \text{» » A en excès.} \\ S_0 = \text{masse moléculaire de l'aminoacide} = S + 18, S \text{ étant la masse} \\ \text{du motif élémentaire dans la macromolécule finale.} \\ s_0 = \text{masse moléculaire de l'impureté.} \\ i = \text{fonctionnalité de l'impureté } (i = 1 \text{ ou } 2). \\ r = \frac{N_0}{N_0 + n_0} = \text{nombre de groupes B / nombre de groupes A au temps} \\ \text{zéro.} \\ p = \frac{N_0 - N}{N_0} = \text{pourcentage de groupements B ayant réagi.} \\ \overline{DP}_n = \text{degré de polymérisation moyen en nombre, c'est-à-dire nombre} \\ \text{de motifs / nombre de molécules.} \end{array} \right.$

Exprimons \overline{DP} en fonction de p , r et i .

Nombre de motifs :

$$N_0 + n_0/i = N_0[1 + r(i-1)]/ri.$$

Nombre de molécules :

$$N_0(1-p) + n_0/i = N_0[ri(1-p) + 1-r]/ri$$

d'où :

$$(2) \quad \overline{DP}_n = [1 + r(i-1)]/[ri(1-p) + 1-r].$$

Si $i=2$ on retrouve la formule indiquée par P. J. Flory (2) :

$$\overline{DP}_n = (1+r)/[2r(1-p) + 1-r].$$

Soit θ le nombre de groupements B contenus dans un échantillon de masse m et de volume v . On a les relations suivantes :

$$\begin{aligned} m/v &= N_0 S_0 + (n_0/i) s_0 - 18\rho N_0 = N_0[S_0 - 18\rho + s_0(1-r)/ri] \\ \theta/v &= N_0(1-p) \end{aligned}$$

d'où l'on tire :

$$(3) \quad 1/(1-p) = x = r(m-18\theta)/[(1-r)s_0/i + Sr]\theta.$$

Éliminons r entre (1) et (2) :

$$(4) \quad r = x(\overline{DP}_n - 1)/[\overline{DP}_n(x-i) + x(i-1)]$$

$$(5) \quad x = [\overline{DP}_n s_0 \theta + (\overline{DP}_n - 1)(m - 18\theta)]/[s_0 + S(\overline{DP}_n - 1)]\theta.$$

La formule (4) donne x en fonction de \overline{DP}_n , θ et m qui sont des grandeurs accessibles à l'expérience.

Si r est assez voisin de 1, c'est-à-dire si le produit ne renferme qu'une quantité très faible de groupements CO_2H en excès, on a plus simplement, à partir de (2) :

$$(6) \quad x_0 = \frac{m - 18\theta}{S\theta}.$$

La seule hypothèse faite pour obtenir ces formules est que les chaînes s'allongent par réaction d'un NH_2 sur un CO_2H provenant d'une autre molécule. Nous n'avons pas fait intervenir le fait que la réactivité des groupements est indépendante de la taille des molécules ou en d'autres termes que toutes les liaisons de condensation du système sont thermodynamiquement équivalentes. Cette équivalence a une influence sur la cinétique de la réaction et sur la fonction de distribution mais non sur l'expression des grandeurs que nous venons de considérer.

2° EQUATION RÉGISSANT LA DISPARITION DES GROUPEMENTS B

Au temps t il y a, par unité de volume, $N_0 p$ liaisons amides, donc $N_0 p$ molécules d'eau ont été formées. L'eau produite n'est que partiellement retirée de la masse en fusion et il en reste une certaine fraction ρ qui dépend, *a priori*, de p et de différents facteurs physiques, φ , comme la tension de vapeur d'eau au-dessus du produit.

Appelons k_1 la constante de vitesse de la réaction de polycondensation et k_{-1} la constante de vitesse de la réaction d'hydrolyse des fonctions amide et admettons que toutes les liaisons amide sont thermodynamiquement équivalentes. Si la réaction est du second ordre, l'équation régissant la disparition des groupements B est :

$$(7) \quad \frac{dN}{dt} = -k_1 N(N + n_0) + k_{-1} \rho N_0^2 p^2.$$

Le premier terme du second membre rend compte de la formation des liaisons amide tandis que le deuxième indique combien de liaisons présentes sont coupées par la réaction d'hydrolyse.

Il n'est pas possible d'intégrer l'équation (7) sans faire d'hypothèses sur la forme analytique de la fonction $\rho = \rho(p, \varphi)$ sauf en début de réaction. En effet si le degré d'avancement de la réaction n'est pas trop grand, les inégalités suivantes sont valables :

$$(8) \quad n_0 \ll N \quad \text{et} \quad k_{-1} \rho N_0^2 p^2 \ll k_1 N(N + n_0).$$

Nous verrons plus loin que p peut atteindre la valeur 0,97, le système (8) restant vérifié.

Dans ces conditions l'équation (7) se réduit à :

$$(9) \quad \frac{dN}{dt} = -k_1 N^2.$$

En séparant les variables et en intégrant il vient :

$$\left[\frac{1}{N} \right]_0^t = \int_0^t k_1 dt$$

ou :

$$\frac{1}{N_0(1-p)} = \frac{1}{N_0} + \int_0^t k_1 dt.$$

Soit t_1 le temps nécessaire à la mise en température du produit. Pendant ce temps k_1 varie et nous devons décomposer l'intégrale en deux parties :

$$\text{un terme } \int_0^{t_1} k_1 dt$$

et :

$$\int_{t_1}^t k_1 dt = k_1(t - t_1).$$

L'intégrale de (9) est donc :

$$\frac{1}{1-p} = x = 1 + N_0 \int_0^{t_1} k_1 dt + N_0 k_1 (t - t_1)$$

qui est de la forme :

$$(10) \quad x = a + bt.$$

Donc en début de réaction x dépend linéairement du temps si la réaction est effectivement du second ordre, ce que nous vérifierons avec une bonne approximation dans la deuxième partie de ce travail.

3° COURBE DE DISTRIBUTION DU POLYMÈRE OBTENU

A. — P. J. Flory a montré (1), en postulant que tous les groupes fonctionnels sont également réactifs, que la courbe de distribution du polymère non hydrolysé est donnée par les formules suivantes si $r = 1$.

$$(11) \quad N_x = N_0 p^{x-1} (1-p)^2$$

N_x est le nombre de molécules de degré de polycondensation x . Si nous posons $n_x = \frac{N_x}{N}$ on a :

$$(12) \quad n_x = p^{x-1} (1-p).$$

La fraction en poids de ces mêmes molécules est :

$$(13) \quad m_x = x p^{x-1} (1-p)^2.$$

A partir de (12) nous pouvons calculer la masse moléculaire moyenne en nombre \overline{DP}_n et la masse moyenne en poids \overline{DP}_p . On trouve pour \overline{DP}_n la valeur déjà indiquée et pour \overline{DP}_p :

$$(14) \quad \overline{DP}_p = \sum x^2 p^{x-1} (1-p)^2 / \sum x p^{x-1} (1-p)^2 = \frac{1+p}{1-p}.$$

Si nous tenons compte d'un très petit pourcentage de groupements CO_2H en excès ($r \neq 1$), nous pouvons écrire en posant $pr = p_1$ et supposant $i = 1$:

$$(11') \quad N_x = \frac{N_0}{r} p_1^{x-1} (1-p_1)^2$$

$$(12') \quad n_x = p_1^{x-1} (1-p_1)$$

$$(13') \quad m_x = x p_1^{x-1} (1-p_1)^2.$$

Nous pouvons calculer \overline{DP}_n on a :

$$(15) \quad \overline{DP}_n = \frac{\sum x n_x}{\sum n_x} = \frac{1}{1 - pr}.$$

Si dans (2) nous faisons $i = 1$ nous retrouvons (15).

De même :

$$(16) \quad \overline{DP}_p = \frac{1 + pr}{1 - pr}.$$

B. — Jusqu'à présent nous n'avons pas tenu compte de l'hydrolyse, nous allons montrer maintenant que si la dégradation a lieu au hasard, la fonction de répartition reste la même.

Pour cela nous allons d'abord montrer que si l'on hydrolyse un produit ayant une courbe de répartition donnée par (11') dans des conditions telles que la seule réaction d'hydrolyse soit possible la fonction (11') reste invariante.

Soit P le degré d'avancement de la réaction dans le produit initial : P est proportionnel au nombre de liaisons.

Après dégradation P est devenu p . Le degré de dégradation correspondant est :

$$(17) \quad \alpha = \frac{P - p}{P} = 1 - \frac{p}{P}$$

d'où :

$$(18) \quad P = \frac{p}{1 - \alpha}.$$

Le nombre de molécules de degré de polycondensation t est dans le produit initial :

$$\frac{N_0}{r} (Pr)^{t-1} (1 - Pr)^2 = \frac{N_0}{r} P_1^{t-1} (1 - P_1)^2.$$

Après hydrolyse, le nombre de molécules de degré de polycondensation t est la somme de deux termes :

a) un terme provenant des molécules qui n'ont pas été coupées :

$$(19) \quad N_{1,t} = \frac{N_0}{r} P_1^{t-1} (1 - P_1)^2 (1 - \alpha)^{t-1},$$

b) un terme provenant de la dégradation des molécules plus longues et qui se décompose en une somme infinie de termes.

Une molécule composée de $x + 1$ unités monomères donne un certain nombre de molécules de degré t . S'il y avait initialement $N = \frac{N_0}{r} P_1^x (1 - P_1)^2$ molécules ayant x liaisons, après dégradation on aura suivant E. W. Montroll et R. Simha (14).

$$(20) \quad N_t(x, \alpha) = \frac{N_0}{r} P_1^x (1 - P_1)^2 \alpha (1 - \alpha)^{t-1} [2 + (x - t)\alpha].$$

N_t est le nombre de molécules de degré de polymérisation t obtenues par dégradation de molécules de degré de polymérisation $x + 1$.

Nous obtenons le 2^e terme en sommant (20) pour tous les $x \geq t$

$$(21) \quad \left\{ \begin{aligned} N_{2,t} &= \frac{N_0}{r} \alpha (1 - \alpha)^{t-1} (1 - P_1)^2 \sum_{x=t}^{\infty} P_1^x [2 + (x - t)\alpha] \\ &= \frac{N_0}{r} \alpha (1 - \alpha)^{t-1} (1 - P_1)^2 P_1^t \sum_{i=0}^{\infty} (2P_1^i + \alpha i P_1^i) \end{aligned} \right.$$

tous calculs faits on trouve :

$$(22) \quad N_{2,t} = \frac{N_0}{r} \alpha (1 - \alpha)^{t-1} P_1^t [(2 - \alpha)(1 - P_1) + \alpha].$$

Le nombre de molécules de degré de polymérisation t est alors après hydrolyse :

$$\begin{aligned} N_t &= N_{1,t} + N_{2,t} = \frac{N_0}{r} (1 - \alpha)^{t-1} P_1^{t-1} [(1 - P_1)^2 + \alpha P_1 (2 - \alpha)(1 - P_1) + \alpha^2 P_1] \\ &= \frac{N_0}{r} (1 - \alpha)^{t-1} P_1^{t-1} [1 - P(1 - \alpha)]^2 \end{aligned}$$

ou en remarquant que :

$$p_1 = P_1(1 - \alpha)$$

$$(23) \quad N_t = \frac{N_0}{r} p_1^{t-1} (1 - p_1)^2.$$

Donc la courbe de distribution avant et après dégradation est donnée par la même expression analytique, seule change la valeur du paramètre qui est maintenant p_1 .

Par suite, si l'hypothèse de l'équivalence thermodynamique de toutes les liaisons amide est valable, toutes sont également sensibles à l'influence de l'eau et il en résulte que la fonction de répartition ne peut être que celle que nous avons indiquée.

II. — LES TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES

1° PRÉPARATION DU POLYUNDÉCANAMIDE

L'acide amino-11-undécanoïque fourni par la Société Organico, recristallisé plusieurs fois et séché au dessiccateur a été polycondensé de la façon suivante :

Environ 7 g. de monomère placés dans un tube à essai de gros diamètre sont chauffés dans une jaquette thermostatique. De l'azote pur circule dans le tube pour éviter une oxydation du polymère, et entraîner la vapeur d'eau qui est condensée dans un piège à neige carbonique.

L'azote utilisé est préchauffé. On assure ainsi une mise en température plus rapide et, en même temps, un chauffage plus uniforme du produit. La jaquette calorifugée, sauf sur la partie antérieure, et l'huile de vaseline utilisée comme bain, permettent d'observer le produit pendant la fusion et la réaction.

L'appareil est balayé par un courant d'azote pendant environ 10 minutes. Au bout de ce temps on fait le vide pour faciliter le départ de l'air emprisonné dans la masse du monomère puis on remet en communication avec la bouteille d'azote. Le balayage est poursuivi pendant 30 à 40 minutes à raison de deux bulles à la seconde.

Quand l'appareil est purgé le tube à essai est introduit dans le bain d'huile préalablement amené à la température désirée.

Dans ces conditions il faut environ 10 minutes pour que le produit atteigne la température fixée. Le temps est compté à partir de l'instant où le produit est complètement fondu.

Lors des prises d'essais les tubes utilisés sont introduits très rapidement et un joint adéquat évite l'entrée d'air.

2° TITRAGE DES GROUPES TERMINAUX

Les groupements NH_2 peuvent être titrés soit par acidimétrie et à l'aide d'un indicateur (15), soit par potentiométrie (16), soit enfin par dosage conductimétrique (17).

Nous avons employé la méthode indiquée par Waltz (17) car elle est d'un usage simple et permet d'atteindre des degrés de polymérisation élevés tandis que la méthode potentiométrique est plus délicate et moins sensible.

Le polymère est dissous à 40°, dans un mélange phénol-alcool à 75 o/o de phénol. Après dissolution on ajoute quelques centimètres cubes d'eau et on titre par HCl. Le dosage est suivi par conductimétrie et le point équivalent s'obtient en prenant l'abscisse du point d'intersection des deux droites formant la courbe $1/R = f(v)$, v étant le volume d'acide ajouté et R la résistance. A la température de 40° les polyamides ne sont pas dégradés (18).

La cellule conductrimétrique est représentée sur la figure 1. Les deux électrodes sont constituées par des feuilles de platine de 0,7 cm. \times 0,7 cm. maintenues à écartement constant de 0,4 cm. La cloche C est percée de six trous, dont deux à la partie supérieure.

L'acide est ajouté au moyen d'une microburette, graduée en cinquantièmes de centimètre cube.

Les mesures sont faites en courant alternatif 50 périodes, sous une tension de 4 à 5 volts. Un redresseur et un galvanomètre sensible sont employés comme instruments de zéro et placés dans la diagonale d'un pont de Wheatstone. Un voltmètre à lampe remplaçant le système précédent n'a pas donné des résultats plus précis et nous avons adopté la première solution.

Si on dispose de 1,5 g. de produit on travaille avec 100 cm³ de phénol-alcool et environ 15 cm³ d'eau. L'acide chlorhydrique est N/10.

Si l'on n'a que 300 à 500 mg. de polymère les volumes utilisés sont : phénol-alcool 25 cm³, eau environ 3 cm³, l'acide chlorhydrique est alors N/100.

Le phénol servant à préparer les solutions est, au préalable, distillé sur carbonate de sodium. On élimine ainsi les impuretés acides qui pourraient s'y trouver. Le phénol obtenu est suffisamment pur pour ne pas se colorer lorsqu'il est abandonné plusieurs semaines dans un récipient en verre blanc.

Nous montrerons dans la deuxième partie de ce travail que r étant très voisin de 1 nous pouvons appliquer la formule (6) pour calculer x , même pour des valeurs de p assez proches de 1.



Fig. 1.

3° MESURE DE LA MASSE MOLÉCULAIRE MOYENNE EN NOMBRE PAR OSMOMÉTRIE

A) *Principe de la mesure.* — Si l'on appelle h la pression osmotique, c la concentration de la solution, T la température absolue, R la constante des gaz parfaits et B le second coefficient du viriel dont la valeur dépend de la nature du solvant et du polymère et \bar{M}_n la masse moléculaire moyenne en nombre, on a la relation suivante :

$$(24) \quad \frac{h}{c} = \frac{RT}{\bar{M}_n} + Bc.$$

Lorsque c tend vers zéro, on a :

$$(25) \quad \frac{\pi}{c} = \lim_{c \rightarrow 0} \left[\frac{h}{c} \right] = \frac{RT}{\overline{M}_n}$$

d'où :

$$(26) \quad \overline{M}_n = \frac{RT}{\pi/c}.$$

On fait des mesures à différentes concentrations et l'on trace la droite $\frac{h}{c} = f(c)$.

L'ordonnée à l'origine donne la valeur de $\frac{\pi}{c}$. Le solvant utilisé est le méta-crésol.

B) *L'osmomètre.* — a) Nous avons adopté un osmomètre à deux cellules en verre maintenues l'une contre l'autre par un support métallique S. C'est une modification de l'appareil décrit par P. Clément (19).

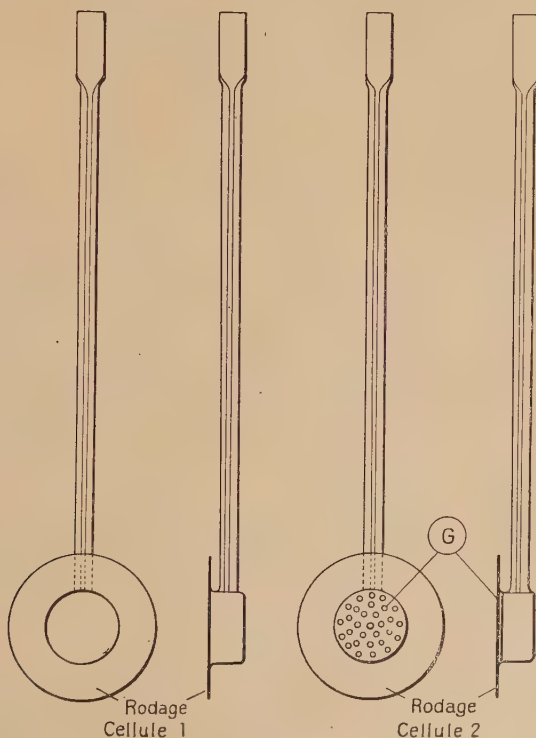


Fig. 2.

Les deux cellules sont visibles sur la figure 2. La cellule 1 est destinée à contenir la solution et la cellule 2 le solvant pur. Elles sont de formes identiques mais la deuxième cellule est munie d'une grille *G* servant à éviter des déformations importantes de la membrane et faite de telle façon que la surface de diffusion soit aussi grande que possible. Les bords des deux cellules sont soigneusement rodés.

Le support (fig. 3) comporte deux plaques P_1 et P_2 et une vis *v* dont le pas est de 1 mm.

b) On place une membrane semi-perméable entre les deux cellules et l'on serre l'ensemble dans le support. Lorsqu'on sent une résistance on tourne encore la vis d'environ $1/3$ de tour.

L'appareil est prêt pour le remplissage. A l'aide de deux seringues

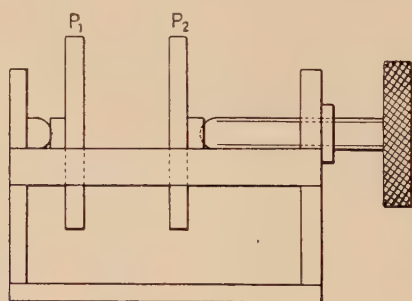


Fig. 3.

de Pravaz et de longues aiguilles creuses on introduit simultanément la solution dans la cellule 1 et le solvant pur dans la cellule 2.

Le piston de la seringue contenant la solution est enfoncé au moyen du système visible sur la figure 4. Le déplacement de la masse le long de la tige *L* permet de régler la vitesse d'écoulement du liquide.

Le débit du solvant est réglé à la main pour que les niveaux soient les mêmes dans les deux cellules.

Lorsque le remplissage est presque terminé on introduit le solvant plus lentement que la solution de façon à bien appliquer la membrane contre la grille *G* et à avoir une pression plus grande en 1 qu'en 2. Si on connaît l'ordre de grandeur de la pression osmotique on s'arrange pour s'en rapprocher le plus possible.

Le remplissage demande environ 10 à 15 minutes.

Pour vider l'appareil il est nécessaire de le démonter étant donné la grande viscosité du solvant employé (méta-crésol).

c) Les avantages de l'osmomètre adopté sont les suivants : prati-

quement pas d'effet thermométrique, repérage optique facile, pas de joints verre métal, surveillance aisée (bulles, aspect de la solution), le polymère n'est pas en contact avec un métal, les membranes ne sont pas abîmées par serrage entre les deux anneaux rodés.

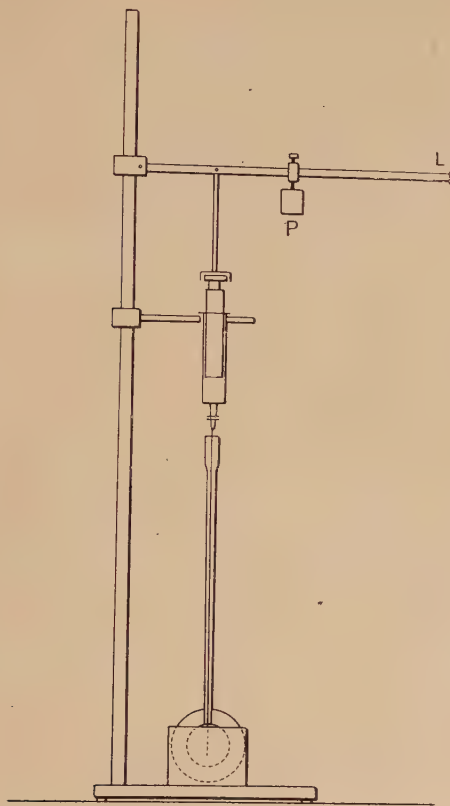


Fig. 4.

C) **La membrane semi-perméable.** — Les membranes en nitro-cellulose sont préparées à partir du collodion suivant (12) :

Ether	200 g.
Alcool à 95°	100 g.
Nitro-cellulose à 12 o/o d'azote	21 g.

Le collodion est placé dans un bac vertical. On y plonge une plaque de verre, soigneusement nettoyée, qu'on retire ensuite lentement à une vitesse aussi uniforme que possible. On laisse évaporer l'éther

puis on décolle les deux membranes obtenues en plaçant la plaque dans une cuve pleine d'eau.

Les membranes sorties de l'eau sont introduites dans de l'alcool à 40°, où on les laisse environ 30 minutes puis, successivement, dans de l'alcool à 95°, dans un mélange à parties égales d'alcool et de méta-crésol, enfin dans du méta-crésol pur où elles sont conservées.

Une bonne membrane peut être utilisée environ six mois.

D) *La méthode de mesure.* — L'osmomètre rempli est placé dans un thermostat qui maintient la température constante à ± 0.02 .

Pour éviter d'attendre environ 5 jours l'établissement de l'équilibre, on emploie une méthode semi-dynamique.

A l'aide d'une aiguille et d'une seringue de Pravaz on enlève le liquide dans l'une ou l'autre des cellules de façon à se trouver soit au-dessus, soit au-dessous de la valeur à l'équilibre. En 5 ou 6 opérations on arrive à déterminer la pression à quelques millimètres près. L'osmomètre est ensuite laissé toute la nuit dans le thermostat et le lendemain on peut lire la pression d'équilibre h .

La mesure est ainsi faite en moins de 24 heures.

4° LES MESURES DE VISCOSITÉ EN SOLUTION

Les mesures sont faites avec un viscosimètre de Baumé. Les temps d'écoulement varient de 101 secondes pour le méta-crésol pur, à environ 170 secondes pour les solutions les plus visqueuses.

Le méta-crésol utilisé est distillé avant chaque série de mesures. Comme pour les pressions osmotiques le polymère est dissous à 40° dans une fiole conique à bouchon rodé. Les solutions moins concentrées sont obtenues par dilution de la solution-mère. Toutes les dilutions sont faites par-pesées.

Le viscosimètre est rincé avec du méta-crésol puis avec de l'alcool et enfin séché à l'éther.

5° VISCOSITÉ DE FUSION

La viscosité du polymère fondu est une grandeur particulièrement intéressante. Elle est reliée à la masse moléculaire moyenne en poids par la relation suivante en appelant μ la viscosité de fusion (20).

$$(27) \quad \log \mu = A + \frac{B}{T} + C(\overline{DP}_p)^{1/2}.$$

Si le produit a une courbe de répartition du type (11) ou (11') on a :

$$(28) \quad \overline{DP}_p \neq 2\overline{DP}_n$$

d'où :

$$(29) \quad \log \mu = A + \frac{B}{T} + C'(\overline{DP}_n)^{1/2}.$$

L'énergie d'activation de l'écoulement visqueux est donnée par :

$$(30) \quad E = 2,3RB$$

R étant la constante des gaz parfaits.

Pour mesurer μ on dispose de deux méthodes simples.

A) **Méthode de la chute de bille.** — On mesure le temps de chute d'une bille entre deux repères (21). La viscosité peut être calculée par la formule suivante (22) :

$$(31) \quad \mu = \frac{1}{18} \frac{gd^2(\rho' - \rho)t}{s \left(1 + 2,1 \frac{d}{D} \right) \left(1 + \frac{H}{12} - \frac{H^2}{960} \right)}$$

où :

d = diamètre de la bille,

D = diamètre du tube dans lequel on fait la mesure,

ρ' = densité de la bille,

ρ = densité du produit,

s = hauteur de chute,

t = temps de chute,

g = accélération de la pesanteur,

$$H = \frac{rs\rho}{t\mu}.$$

Il faut donc mesurer, en plus de t , un certain nombre de grandeurs et en particulier la densité du produit fondu, ce qui peut présenter un certain nombre de difficultés.

Les tubes utilisés ayant un rayon relativement petit, il est nécessaire de centrer la bille aussi exactement que possible si l'on ne veut pas surestimer la grandeur de la viscosité.

Le dispositif suivant a donné satisfaction :

Un tube de verre, de diamètre inférieur à celui de la bille et relié à une trompe à vide, sert à tenir et à transporter la bille que l'on peut amener à l'emplacement voulu. Lorsque le vide est coupé la bille tombe.

La bille, en acier inoxydable, était amenée, avant la mesure, à la température du produit.

Les essais faits nous ont conduit à abandonner cette méthode, car la vitesse de chute varie avec la profondeur à laquelle on la mesure indiquant que la masse se polycondense plus ou moins suivant le niveau, l'enlèvement de l'eau étant plus ou moins complet selon la profondeur.

On a par exemple les valeurs suivantes :

Essai n°	Niveau au-dessous de la surface	Temps de chute rapporté à 1 cm.
1	2	109 secondes
	3	85 »
	4	50 »
2	2	125 secondes
	3	100 »
	4	70 »

Les mesures de x , $[\eta]$ et \overline{DP}_n qui sont faites sur les prises d'essais ne correspondent donc pas exactement à celles de μ faites par la méthode de la chute de bille. C'est pour cette raison que nous avons adopté de préférence la technique suivante.

B) *Emploi d'un tube semi-capillaire.* — a) *Principe. Formule.* — On aspire le produit fondu, dans un tube semi-capillaire. Soit P la différence de pression entre la surface de la masse en fusion et le ménisque, h la hauteur du ménisque au-dessus de l'extrémité inférieure du tube viscosimétrique de rayon r . A l'instant t le débit est donné par la formule de Poiseuille :

$$(32) \quad Q = \frac{\pi}{8} \frac{P}{h} \frac{r^4}{\mu}.$$

Pendant le temps dt le volume de produit qui a pénétré dans le tube est :

$$(33) \quad dV = \pi r^2 dh = \frac{\pi}{8} \frac{P}{h} \frac{r^4}{\mu} dt$$

le niveau étant maintenant $h + dh$. De (33) on tire par intégration :

$$h^2 = \frac{Pr^2}{4\mu} t \quad \text{si } h = 0 \text{ au temps zéro}$$

d'où :

$$(34) \quad \frac{1}{h} = \frac{2}{r} \left(\frac{\mu}{P} \right)^{1/2} t^{-1/2}.$$

Le volume contenu dans le tube viscosimétrique est alors donné en fonction du temps par intégration :

$$(35) \quad V = \frac{\pi}{4} \sqrt{\frac{P}{\mu}} r^3 \int t^{-1/2} dt$$

$$(36) \quad V = \frac{\pi}{2} \sqrt{\frac{P}{\mu}} r^3 t^{1/2}$$

d'où :

$$(37) \quad t = \frac{4V^2}{\pi^2} \frac{\mu}{P} r^{-6}$$

et remplaçant V par sa valeur :

$$(38) \quad t = \frac{4}{\pi^2} \frac{\mu}{P} \pi^2 r^{-2} h^2.$$

Pendant Δt le produit passe de h_1 à h_2 et l'on a :

$$(39) \quad \Delta t = \frac{4\mu}{Pr^2} (h_2^2 - h_1^2)$$

d'où :

$$(40) \quad \mu = \frac{P}{4} \frac{r^2}{(h_2^2 - h_1^2)} \Delta t$$

Si on exprime P en millimètres de mercure, la viscosité est donnée par :

$$(41) \quad \mu = 333,54 \frac{r^2}{h_2^2 - h_1^2} P \Delta t = C P \Delta t.$$

Pour avoir μ il suffit de mesurer Δt , r , h_2 et h_1 . Le rayon du tube est mesuré à l'aide d'un microscope à faible grossissement et d'un micromètre. Les hauteurs sont mesurées au cathétomètre. La constante C du tube est ainsi connue avec une grande précision et les erreurs proviennent surtout de la différence de pression P.

P. J. Flory (20) a utilisé cette formule et a montré qu'on obtenait par cette méthode des valeurs en bon accord avec celles que l'on trouve par la méthode classique du viscosimètre à tige capillaire et à réservoir qui cesse rapidement d'être utilisable lorsque les produits sont très visqueux.

b) *Technique de la mesure.* — Le montage est reproduit sur la figure 5.

La différence de pression P, mesurée par un manomètre à mercure, est produite au moyen d'une trompe à eau reliée à un flacon en communication :

1° avec le viscosimètre,

2° avec un capillaire interchangeable permettant d'obtenir une fuite réglable.

Si le volume du flacon est assez grand la différence de pression reste constante à 1 ou 2 mm. près.

Le rayon du tube est d'environ 1 à 1,5 mm.

h_1 est égale à 1 cm., h_2 à 5 cm. environ, donc :

$$h_2^2 - h_1^2 = 24.$$

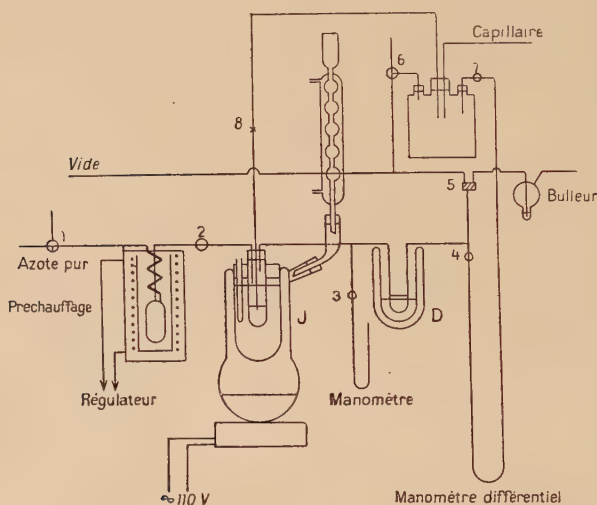


Fig. 5.

Dans presque toutes les mesures nous avons utilisé un repère intermédiaire avec $h_3 = 3$ cm.

En combinant h_1 , h_2 , h_3 deux à deux nous pouvons faire 3 mesures avec un même tube.

Le tube est préchauffé avant d'être introduit dans l'appareil.

Le vide est commandé depuis le cathétomètre au moyen d'un système de robinets.

La mesure terminée, le tube est retiré puis brisé pour récupérer le produit sur lequel on fera les différentes mesures.

On recueille environ 600 mg. de produit par prise.

DEUXIÈME PARTIE

I. — ALLURE GÉNÉRALE DE LA RÉACTION

Cette polycondensation a été effectuée à la température de 213° sur une masse de monomère d'environ 20 g. La mise en température est assez longue et l'enlèvement d'eau médiocre puisque nous opérons toujours sans agitation, sur une quantité de produit assez grande.

Les prises d'essais ont été effectuées toutes les 5 minutes de 10 minutes à 1 heure, puis toutes les heures jusqu'à 8 heures.

On a titré sur chaque prise les groupements terminaux et calculé x par la formule (6). Disposant d'assez de produit nous avons utilisé pour les titrages l'acide chlorhydrique N/10.

Les résultats expérimentaux sont consignés dans le tableau I. L'essai sera par la suite appelé A.

TABLEAU I

Temps	Produit	x
10 minutes	A ₁	3,1
15 »	A ₂	4,77
20 »	A ₃	8,20
25 »	A ₄	13,60
30 »	A ₅	16,90
35 »	A ₆	17,50
40 »	A ₇	22,40
45 »	A ₈	26,70
50 »	A ₉	33,70
55 »	A ₁₀	36,20
1 heure	A ₁₁	42
2 »	A ₁₂	72
3 »	A ₁₃	90
4 »	A ₁₄	113
5 »	A ₁₅	117
6 »	A ₁₆	126
7 »	A ₁₇	131
8 »	A ₁₈	136

La courbe de la figure 6 représente la variation de x en fonction du temps.

Nous pouvons y distinguer :

a) Une partie tournant sa concavité vers le haut et qui correspond à la mise en température du produit. La réaction commence dès 183° et s'accélère quand la température croît.

b) La portion de courbe comprise entre 10-15 minutes et 1 heure est très sensiblement rectiligne aux erreurs de mesures près.

c) La dernière partie de la courbe tourne sa concavité vers le bas et semble tendre vers une limite indiquant que la vitesse de la réaction décroît et tend vers zéro (10).

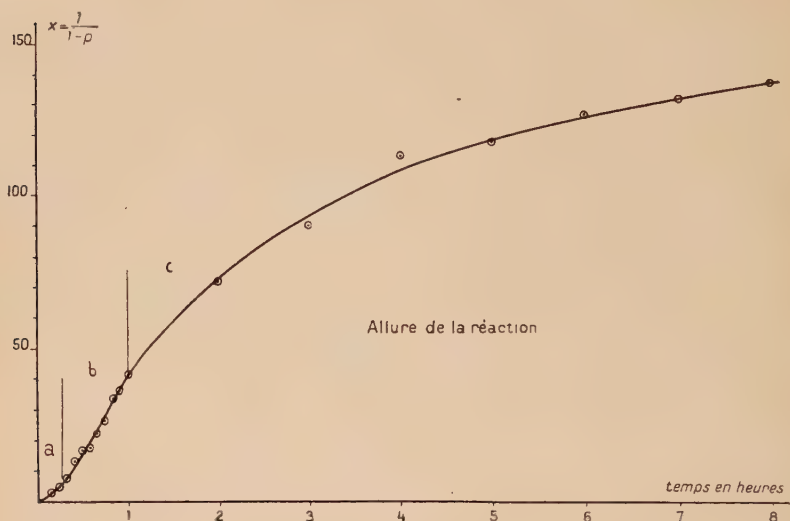


Fig. 6.

La partie rectiligne correspond à la loi de variation indiquée par P. J. Flory (2) pour une polycondensation du second ordre.

La dernière partie de la courbe peut s'expliquer *a priori* de plusieurs façons :

1° Le produit contient une quantité d'impureté assez grande pour bloquer rapidement la réaction.

2° Il existe une réaction d'équilibre, l'eau contenue dans la masse en fusion pouvant hydrolyser les liaisons amides.

3° La vitesse de réaction décroît quand la longueur des chaînes augmente.

Ces trois causes peuvent agir simultanément pour bloquer la réaction.

Dans ce qui suit nous allons examiner successivement chacun de ces points.

II. — PURETÉ DU PRODUIT

Des dosages conductimétriques effectués sur le monomère n'ont pas pu mettre en évidence la présence d'impureté. Nous avons dû opérer de la façon suivante :

Sur chaque échantillon on mesure θ et \overline{DP}_n . On calcule x par la formule (5) puis r par la formule (4) pour $i = 1$ et 2. Dans (5) la masse moléculaire de l'impureté intervient. Il faudrait donc connaître sa nature. La comparaison des valeurs de \overline{DP}_n et de x_0 donné par (6), montre que l'impureté est acide puisque x_0 est systématiquement plus grand que \overline{DP}_n .

L'acide amino-11-undécanoïque étant préparé à partir de l'acide undécylenique d'après la suite de réactions : acide undécylenique $\xrightarrow{+BrH}$ acide bromo-11-undécanoïque $\xrightarrow{+NH_3}$ acide amino-11-undécanoïque, l'impureté est très probablement l'acide bromo-11-undécanoïque. alors $s_0 \neq 200$ et $i = 1$.

Les résultats des mesures sont rassemblés dans le tableau II.

TABLEAU II

Produit	\overline{DP}_n	$\theta \cdot 10^4$	m	x_0	x	$r_1 = \frac{x(\overline{DP}_n - 1)}{\overline{DP}_n(x - 1)}$	$r_2 = \frac{x(\overline{DP}_n - 1)}{\overline{DP}_n(x - 2) + x}$
P ₁	118	0,627	1,5332	133	133	0,9990	0,9981
P ₂	128	0,688	1,8705	148	150	0,9989	0,9979
P ₃	127	0,555	1,5139	148	148	0,9989	0,9977
P ₄	123	0,514	1,5166	161	161	0,9981	0,9960
P ₅	137	0,678	2,0150	162	162	0,9989	0,9977
						$\bar{r}_1 = 0,99876$	$\bar{r}_2 = 0,99748$

r_1 et r_2 sont les valeurs de r calculées dans les cas où $i = 1$ et 2 respectivement. On trouve pour $i = 1$:

$$\bar{r}_1 = 0,99876$$

et :

$$S(r_1 - \bar{r}_1)^2 = S(r_1^2) - \bar{r}_1 S(r_1) = 5,52 \cdot 10^{-6}$$

et pour $i = 2$:

$$\bar{r}_2 = 0,99748$$

$$S(r_2 - \bar{r}_2)^2 = 2,848 \cdot 10^{-6}$$

Les valeurs de r_1 sont donc notablement moins dispersées que celles de r_2 puisque la variance est environ 5 fois plus grande pour r_2 que pour r_1 .

Nous sommes donc amenés à conclure que l'impureté est une impureté acide monofonctionnelle avec $r = 0,99876$, puisque l'hypothèse chimique est appuyée par les résultats des mesures. Pour $i = 1$ on a :

$$(42) \quad \overline{DP}_n = \frac{1}{r(1-p) + (1-r)}.$$

Quand la réaction est complète $p = 1$ et $\overline{DP}_n = \frac{1}{1-r} \approx 801$. Des

mesures précédentes il résulte que la troisième partie de la courbe ne peut pas être expliquée par la présence d'impureté ; puisque nous dosons les groupes NH_2 qui sont moins nombreux que les groupes CO_2H , x_0 devrait tendre vers l'infini, sinon linéairement du moins assez rapidement.

Plus précisément, l'intégration de (7) en négligeant le deuxième terme du second membre donne :

$$(43) \quad \text{Log } r[1 + (1-r)/r(1-p)] = 2,3L = kn_0t.$$

Si nous calculons L à partir des valeurs du tableau I nous avons le tableau III. Les résultats sont portés sur la courbe de la figure 7 et l'on constate immédiatement que L n'est pas une fonction linéaire du temps. Par conséquent il nous faut chercher ailleurs l'explication de la forme de la courbe.

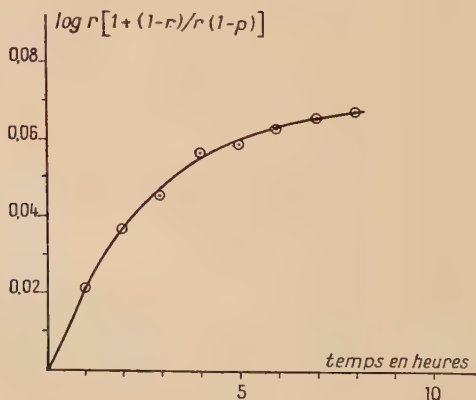


Fig. 7.

TABLEAU III

Produit	Temps	L
A ₁₁	1	0,02169
A ₁₂	2	0,03663
A ₁₃	3	0,04532
A ₁₄	4	0,05652
A ₁₅	5	0,05843
A ₁₆	6	0,06221
A ₁₇	7	0,06483
A ₁₈	8	0,06707

III. — LA RÉACTION EST UNE RÉACTION D'ÉQUILIBRE

1° MISE EN ÉVIDENCE. — La polycondensation est opérée en tube scellé sous vide. L'eau formée ne peut être enlevée, et, si la réaction d'hydrolyse est possible, on doit obtenir des produits très peu polycondensés, et d'autre part, α_0 doit tendre très rapidement vers une limite.

Des essais faits à 213° ont donné les résultats suivants (tableau IV).

TABLEAU IV

Temps de polycondensation	α_0
10 minutes	5
1 heure	29
2 »	29
3 »	29

La réaction est bloquée extrêmement rapidement ce qui montre que l'eau a une influence considérable.

La réaction d'hydrolyse est ainsi nettement mise en évidence. Un certain nombre d'auteurs l'ont signalée sur d'autres produits (8), (9), ainsi que Aelion sur le produit que nous étudions (12).

2° ETUDE DE L'ÉQUILIBRE. — Dans la masse fondue nous avons en présence : les groupes — NH₂, les groupes — CO₂H, les liaisons — CONH — et des molécules d'eau.

Si à l'instant t le degré d'avancement de la réaction est p il y a $N_0(1-p)$ groupes $-\text{NH}_2$ et $-\text{CO}_2\text{H}$ et N_0p liaisons amide. Il reste alors ρN_0p molécules d'eau.

Comme nous venons de voir (§ II) que le produit était pratiquement pur, nous pouvons négliger n_0 , d'autant plus que les valeurs de p sont toujours inférieures à 0,97.

Dans ces conditions nous pouvons écrire la loi d'action de masse :

$$(44) \quad \frac{\rho p^2}{(1-p)^2} = k$$

k étant la constante d'équilibre de la réaction de polycondensation. La variation de k en fonction de la température est donnée par l'équation de Vant'Hoff :

$$(45) \quad \frac{d \log k}{dT} = - \frac{Q}{RT^2}.$$

Si nous travaillons dans un domaine de température assez petit, la chaleur de réaction Q peut être considérée comme une constante et l'intégration de (45) donne :

$$(46) \quad \text{Log } k = \frac{Q}{RT} + B.$$

Nous allons étudier la variation de k en fonction de $\frac{1}{T}$ et nous en déduirons la valeur de Q .

Pour obtenir k il faut mesurer ρ et x .

A) **Préparation des échantillons.** — Environ 700 mg. de monomère sec sont introduits dans un tube préalablement nettoyé. Le tube est scellé sous vide, puis placé dans une gaine de protection en acier que l'on introduit dans un thermostat, réglé à la température désirée, où on le laisse pendant 24 heures. On est ainsi certain d'atteindre l'équilibre.

Au bout de ce temps le tube est brisé et le polyamide récupéré. On mesure alors x et ρ de la façon suivante.

B) **Mesure de ρ .** — Environ 400 mg. de produit sont écrasés et pulvérisés aussi finement que possible, introduits dans un pèse-filtre et amenés à poids constant sous vide phosphorique à 20°. L'opération demande environ 5 à 6 jours. Le pèse-filtre est uniquement manipulé avec des doigtiers en peau de chamois.

Soit p le degré d'avancement de la réaction, m la masse de polymère sec. A partir d'une molécule-gramme (soit 201 g.) de monomère on obtient 201 — 18

g. de polymère sec et 18

g. d'eau, si l'on a seu-

lement m g. de polymère sec la masse d'eau formée est $\frac{18mp}{201-18p}$ la quantité d'eau retenue par le produit étant h , on a :

$$(47) \quad \rho = \frac{h(201-18p)}{18mp}.$$

C) **Mesure de $x = (1/1 - p)$.** — a) Le produit sec est dissous dans un mélange phénol-alcool et les groupes NH_2 sont titrés par HCl. Nous obtenons une valeur x_s , l'indice s indiquant que la mesure a été faite sur le polymère sec.

b) La mesure est recommencée avec le produit non desséché. En tenant compte de la teneur en eau on calcule x_h , h indique que la mesure a été faite sur le produit humide.

x_s et x_h diffèrent au plus de 2,2.

Si, durant la dessiccation, la polycondensation se poursuit de façon sensible, la quantité d'eau retirée sera supérieure à la quantité d'eau qui était simplement retenue, mais étant donné l'ordre de grandeur de $|x_s - x_h|$ l'erreur correspondante sur ρ est négligeable ainsi que celle sur x_h .

La comparaison des valeurs x_s et x_h nous renseignera donc sur la possibilité d'une réaction dans les conditions de l'expérience.

Les résultats d'une série de 10 mesures se trouvent dans le tableau V.

TABLEAU V

Température de polycondensation	x_s	x_h	$X = x_s - x_h$
199	29,4	29	+ 0,40
201	30,5	28,3	+ 2,20
203,5	26,2	26,2	0
212	28	29,4	- 1,40
224	30	28,7	+ 1,30
227	30,6	30	+ 0,60
233	30,6	31,8	- 1,20
238	28,8	28	+ 0,80
242,5	27,2	27,7	- 0,50
242,75	28	26,8	+ 1,20

Nous voulons savoir si les valeurs de x_s et de x_h sont différentes dans leur ensemble.

Pour cela formons la différence $x_s - x_h = X$. On a :

$$S(X) = 3,4 \quad \text{et} \quad \bar{X} = 0,34.$$

Si x_s n'est pas essentiellement différent de x_h , \bar{X} ne doit pas être essentiellement différent de zéro, ce que nous pourrions savoir en comparant \bar{X} à son écart type.

L'écart type de X est :

$$s = \sqrt{\frac{S(X - \bar{X})^2}{n - 1}} = \sqrt{\frac{11,614}{9}}$$

donc l'écart type de \bar{X} est :

$$\sigma = \frac{s}{\sqrt{n}} = \sqrt{\frac{11,614}{90}}.$$

Formons la quantité :

$$t = \frac{\bar{X}}{\sigma} \neq 0,95.$$

On trouve dans les tables (23) que t est supérieur, par hasard, à 1,703 dans 50 o/o des cas. Puisque nous avons : $t = 0,95$ nous avons le droit d'admettre que l'écart de \bar{X} sur zéro est uniquement dû aux erreurs de mesure et que par suite x_s n'est pas essentiellement différent de x_h . En d'autres termes les mesures précédentes ne peuvent pas mettre en évidence une polycondensation durant la dessiccation, ce qui n'était pas évident *a priori*.

Dans ce qui suit, on a pris pour x la moyenne de x_s et x_h .

Les huit mesures suivantes n'ont été faites que sur le produit desséché.

D) **Résultats des mesures** (tableau VI). — Les coefficients de la droite $\log k = \frac{a}{T} + b$ sont calculés à partir de ces données numériques par la méthode des moindres carrés. On trouve :

$$(48) \quad \log k = \frac{758}{T} + 0,97.$$

L'écart type du coefficient a est relativement grand puisque l'on a $\sigma = 256$.

Ceci est dû aux nombreuses causes d'erreur : erreur sur la valeur de x est surtout sur la valeur de ρ . Malgré les précautions prises nous avons certainement fait une erreur importante sur la mesure de ρ . D'autre part le domaine de température utilisable est relativement étroit, ce qui donne plus de poids aux erreurs faites sur la valeur de $\log k$.

De toutes façons si nous formons $t = \frac{a}{\sigma}$ on trouve $t = 2,96$. Or $2,96 > 2,947$ valeur qui n'est dépassée par chance que dans 1 o/o des

TABLEAU VI

N°	<i>t</i>	10 ³ /T	<i>x</i>	<i>ρ</i>	<i>k</i>	log <i>k</i>
1	195	2,140	30,8	0,502	445	2,649
2	199	2,120	29,2	0,510	406	2,609
3	201	2,110	29,4	0,435	350	2,546
4	203,5	2,100	26,2	0,520	343	2,536
5	212	2,060	28,7	0,394	302	2,481
6	222	2,020	28,5	0,307	232	2,366
7	224	2,010	29,35	0,445	357	2,553
8	227	2,000	30,3	0,487	418	2,622
9	229	1,992	27	0,389	263	2,420
10	230	1,988	28,1	0,370	267	2,426
11	232	1,980	27,1	0,364	248	2,394
12	233	1,977	31,2	0,363	332	2,521
13	238	1,960	28,4	0,495	371	2,569
14	240	1,949	28,8	0,361	279	2,445
15	242,5	1,940	27,45	0,398	278	2,444
16	242,75	1,939	27,40	0,405	282	2,450
17	250	1,912	27,80	0,347	249	2,396

cas, par suite le coefficient *a* est significativement plus grand que zéro.

Donc nous sommes certains que la réaction est exothermique bien que la valeur de la chaleur de réaction ne soit connue qu'avec une précision médiocre.

Si nous passons des logarithmes vulgaires aux logarithmes népériens, nous trouvons :

$$(49) \quad \text{Log } k = \frac{1745}{T} + 2,23$$

d'où :

$$Q = R \times 1745 \approx 3460 \text{ calories par mole.}$$

Les points expérimentaux sont portés sur la figure 8.

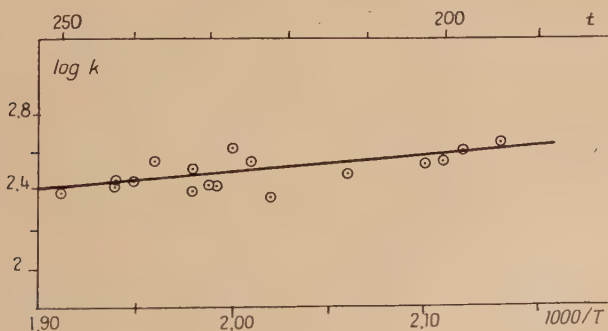


Fig. 8.

On peut se demander si les points ne se placeraient pas sur une courbe légèrement concave vers le haut, autrement dit, si l'on ne fait pas une erreur systématique en prenant une formule de régression linéaire. S'il en était ainsi la différence entre $\log k$ calculé d'après (48) et la valeur expérimentale serait une grandeur non distribuée au hasard. Nous allons donc tester si cette différence Δ est distribuée suivant la loi de Laplace-Gauss.

$$(50) \quad f(\Delta) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp \left[-\frac{\Delta^2}{2\sigma^2} \right].$$

Les valeurs de Δ , classées par ordre croissant sont données dans le tableau VII.

TABLEAU VII

Δ	Δ/σ	n_i	np_i	$\frac{(n_i - np_i)^2}{np_i}$
$-0,1357$ $-0,0775$ $-0,0592$ $-0,0531$ $-0,0510$	de $-\infty$ $-2,022$ $-1,155$ $-0,885$ $-0,792$ $-0,760$ à $-0,5$	5	5,27	0,0138
$-0,0264$ $-0,0239$ $-0,0239$ $-0,0038$ $+0,0013$ $+0,0088$ $+0,0315$	de $-0,5$ $-0,394$ $-0,357$ $-0,357$ $-0,0567$ $+0,0194$ $+0,131$ $+0,470$ à $+0,5$	7	6,45	0,0469
$+0,0495$ $+0,0563$ $+0,0588$ $+0,1127$ $+0,1354$	de $+0,5$ $+0,740$ $+0,840$ $+0,879$ $+1,68$ $+2,020$ à $+\infty$	5	5,24	0,0110
				$\chi^2 = 0,0717$

La valeur de σ est estimée d'après la formule :

$$(51) \quad \sigma^2 = \frac{S(\Delta - \bar{\Delta})^2}{n - 1}.$$

On trouve $\sigma \approx 6,9.10^{-2}$. On en tire $\frac{\Delta}{\sigma}$ quantité qui nous permettra de calculer à l'aide des tables de la fonction :

$$(52) \quad F(t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_0^t \exp\left(-\frac{t^2}{2}\right) dt \quad (24)$$

combien de points doivent se trouver dans l'intervalle Δ_1, Δ_2 . Soit np_i ce nombre et n_i le nombre réellement observé, nous formons la quantité :

$$(53) \quad \chi^2 = \sum \frac{(n_i - np_i)^2}{np_i} \quad (25)$$

qui nous permettra de dire si les écarts sont distribués au hasard.

Pour appliquer le test nous avons réparti les valeurs de $\frac{\Delta}{\sigma}$ en trois classes :

1) de $-\infty$ à $-0,5$; 2) de $-0,5$ à $+0,5$ et enfin 3) de $+0,5$ à $+\infty$.

Les classes ont été ainsi choisies pour que la valeur théorique np_i ne soit jamais plus petite que 5 afin de pouvoir utiliser le test de χ^2 . On trouve ainsi $\chi^2 = 0,0717$.

Comme il y a 3 classes et 1 paramètre estimé (σ) le nombre de degré de liberté est 1.

Or la valeur de χ^2 correspondant au seuil de probabilité 0,05 est 3,841 (23).

Nous pouvons donc admettre que la loi de distribution de Δ est une loi de Laplace-Gauss, autrement dit, que la relation entre $\log k$ et $\frac{1}{T}$ peut être considérée comme linéaire.

En résumé, la réaction de polycondensation de l'acide amino-11-undécanoïque est une réaction d'équilibre légèrement exothermique et la variation de la constante d'équilibre en fonction de la température est convenablement représentée par la relation (49). L'équilibre est d'autant plus favorable aux grosses molécules que la température est plus basse.

IV. — ORDRE DE LA RÉACTION. ÉNERGIE D'ACTIVATION

Nous avons montré au paragraphe I^{er} qu'en début de réaction, après une mise en température plus ou moins longue, x varie linéairement en fonction du temps. D'après la formule (10) nous aurions donc une réaction du second ordre. Nous nous proposons de déterminer avec précision l'ordre de la réaction et la grandeur de l'énergie d'activation.

Nous avons fait des mesures à trois températures différentes, les temps de polycondensation variant de 10 à 55 minutes.

1° POLYCONDENSATION A 196°. — Opération faite sur 4 g. de monomère. Les résultats se trouvent dans le tableau VIII.

X est la valeur estimée par la formule.

TABLEAU VIII

Temps	x	196°
10	3,22	$S(t) = 285$
15	5,11	$S(x) = 130,61$
20	7,70	$S[x(t - \bar{t})] = S(xt) - \bar{x}S(t) = 1039,36$
25	11,68	$S(t - \bar{t})^2 = S(t^2) - \bar{t}S(t) = 1999,99$
30	14,40	
35	17,00	$b = \frac{S[x(t - \bar{t})]}{S(t - \bar{t})^2} = 0,5196$
45	21,70	
50	24,40	$X = 14,51 + 0,5196(t - 31,66)$
55	25,40	$= 0,5196(t - 3,74)$

Dans tout ce qui suit S indiquera les sommes faites sur les différentes valeurs et les lettres surlignées indiqueront les valeurs moyennes.

2° POLYCONDENSATION A 213°. — A. *Première polycondensation.* — Série de mesures A de 10 minutes à 50 minutes, les résultats des calculs sont dans le tableau IX.

TABLEAU IX

A 213°	
$S(t) = 270$	$\bar{t} = 30$
$S(x) = 146,87$	$\bar{x} = 16,318$
$S[x(t - \bar{t})] = 1\ 020,45$	
$S(t - \bar{t})^2 = 1\ 500$	
$b = \frac{1\ 020,45}{1\ 500} = 0,680$	
$X = 16,318 + 0,680(t - 30)$	
$= 0,680(t - 6,01)$	

B. *Deuxième polycondensation à 213°* — Opération faite sur environ 4 g. de monomère. Les résultats sont dans le tableau X.

TABLEAU X

		B 213°
t	x	
10	6	$S(t) = 270$
15	10,4	$S(x) = 211,6$
20	15,6	$S[x(t - \bar{t})] = 1\ 234,5$
25	19,7	$S(t - \bar{t})^2 = 1\ 500$
30	25,5	$b' = \frac{1\ 234,5}{1\ 500} = 0,823$
35	28,2	
40	32	$X = 23,511 + 0,823(t - 30)$
45	36	$= 0,823(t - 1,44)$
50	38,2	

Si nous comparons les valeurs b et b' nous constatons qu'elles sont différentes, mais si nous examinons les courbes correspondantes de la figure 7 nous voyons qu'elles sont quand même sensiblement parallèles.

Nous allons examiner si aux erreurs d'expérience près b et b' peuvent être confondus. Les calculs se trouvent dans le tableau XI.

TABLEAU XI

$S(x - X)^2$	expérience A	135,9262
»	expérience B	9,4189
	ns^2	145,3451
	s^2	10,381
	$\frac{2s^2}{1\ 500} =$	0,01384
	erreur type =	0,1176
	$b' - b =$	0,143
	$t =$	1,215
	$n =$	14

On a utilisé les formules suivantes pour les calculs :

$$(54) \quad S(x - X)^2 = S(x^2) - bSx(t - \bar{t}) - \bar{x}S(x).$$

ns^2 est la somme des deux termes $S(x - X)^2$ correspondants aux expériences A et B.

$\frac{s^2}{1\ 500} = \frac{s^2}{S(t - \bar{t})^2}$ est la variance de b et de b' , la variance de $b' - b$ est deux fois cette valeur. On obtient l'écart type en extrayant la racine carrée. On compare ensuite $b' - b$ à son écart type ce qui nous donne la valeur de t :

Ici $n = 14$ car nous avons deux séries de neuf mesures et deux coefficients ajustés sur chacune d'elles.

La valeur de $t = 1,215$ est nettement inférieure à 2,145 qui correspond au seuil de probabilité 0,05. Donc b' et b ne sont pas essentiellement différents et peuvent être considérés comme deux mesures d'une même grandeur.

La différence entre b et b' est due surtout aux premiers termes de l'essai A qui a été fait sur une masse de produit beaucoup plus considérable ce qui entraîne une mise en température plus lente.

Si dans l'essai A on prend les points 55 minutes et 60 minutes la valeur de b passe de 0,680 à 0,772 et l'accord entre les deux mesures devient bien meilleur.

Ces deux séries de mesures nous montrent que b représente bien une propriété du produit, à savoir l'accroissement de x pendant l'unité de temps.

Pour la suite nous ne conserverons que la série B qui, dans le calcul de la variance, n'intervient que pour 9 dans le total de 145 et qui est beaucoup plus précise.

3° POLYCONDENSATION A 228°. — Opération sur 4 g.

TABLEAU XII

t	x	228°	
10	10,55	$S(t) = 245$	$\bar{t} = 30,62$
15	18,60	$S(x) = 273,75$	$\bar{x} = 34,22$
20	23,60	$S[x(t - \bar{t})] = 1\,565,403$	
30	33,60	$S(t - \bar{t})^2 = 1\,471,872$	
35	41,20	$b = \frac{1\,565,403}{1\,471,872} = 1,063$	
40	43,50	$X = 34,22 + 1,063 (t - 30,62)$	
45	46,50	$= 1,063 (t + 1,55)$	
50	56,20		

Les équations des différentes droites ont été mises sous la forme $X = b(t - t_0)$. Les résultats sont représentés sur la figure 9.

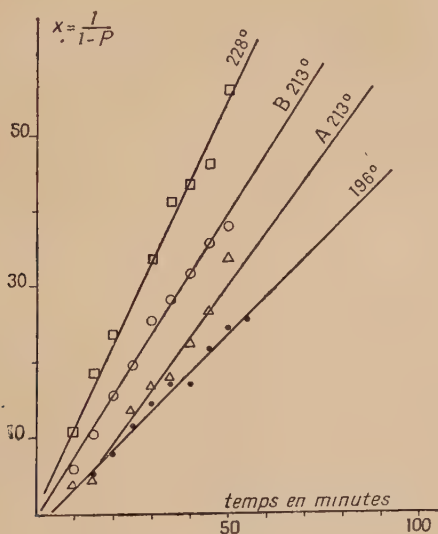


Fig. 9.

4° CALCULS NUMÉRIQUES. — De cet ensemble de mesures, nous n'avons jusqu'à présent tiré que peu de renseignements :

Nous savons que la réaction est sensiblement du second ordre, mais nous n'avons pas d'ordre de grandeur de l'accord entre la

théorie et l'expérience. D'autre part les expériences à 213° montrent que b est une constante du produit pour une température donnée.

Si maintenant nous voulons calculer l'énergie d'activation E , la méthode classique consiste à étudier la variation de $\log b$ en fonction de $\frac{1}{T}$, la pente de la droite doit nous donner E .

A titre d'indication faisons le calcul par cette méthode. Les résultats sont dans le tableau XIII. Pour la commodité on prend $\log 10b = y$ et $10^3/T = x$. On cherche la relation $Y = \alpha + \beta x$.

TABLEAU XIII

y	x	
0,71567	2,132	$S(x) = 6,185$ $\bar{x} = 2,061666$
0,91540	2,057	$S(y) = 2,65760$ $\bar{y} = 0,835866$
1,02653	1,996	$S(x - \bar{x})^2 = 0,009285$
		$S(y - \bar{y})^2 = 0,021341$
		$\beta = -2,2984$
		$S(y - Y)^2 = 0,098678$
		$\sigma^2 = 10,6277$ $\sigma = 3,25$

E est lié à β par la relation :

$$E = 2,3 R \beta 10^3.$$

L'écart type de β est :

$$\sigma = \left[\frac{S(y - Y)^2}{S(x - \bar{x})^2} \right]^{1/2} = 3,25.$$

Nous voyons par ce calcul que l'erreur sur E est considérable et que nous ne pouvons même pas dire si E est positif ou négatif. Remarquons seulement que la valeur ainsi obtenue est : $E \approx 10\,500$.

Cette marge d'erreur considérable provient du fait que nous n'avons que trois points et que les valeurs extrêmes de $\frac{1}{T}$ sont très rapprochées, nous fournissant pour $S(x - \bar{x})^2$ la valeur 0,009 vraiment très faible.

Nous avons préféré employer une méthode de calcul différente qui utilise complètement l'information apportée par l'expérience et nous permet de conclure avec certitude.

Mettons les équations des trois droites précédentes sous la forme

$X = b(t - t_0)$ et prenons les logarithmes en nous souvenant que $b = k_0 N_0 \exp \left[-\frac{E}{RT} \right]$. Il vient :

$$(55) \quad \log x = \log k_0 N_0 - \frac{E}{2,3RT} + \log (t - t_0).$$

Posons :

$$\begin{aligned} \log x &= X_0 \\ \log (t - t_0) &= X_1 \\ \frac{10^3}{T} &= X_2 \end{aligned}$$

l'équation (55) s'écrit :

$$(56) \quad X_0 = a + b_1 X_1 + b_2 X_2.$$

De b_2 on tirera :

$$E = 10^3 \cdot 2,3Rb_2.$$

Si la réaction est effectivement du second ordre nous devons trouver pour b_1 un nombre très voisin de 1.

TABLEAU XIV

X_0	X_1	X_2
0,50786	0,79727	2,132
0,70842	1,05192	»
0,88649	1,21139	»
1,06744	1,32777	»
1,15836	1,41946	»
1,23045	1,49513	»
1,33646	1,61563	»
1,38739	1,66530	»
1,40483	1,70986	»
0,77815	0,93298	2,057
1,01703	1,13258	»
1,19312	1,26881	»
1,29447	1,37236	»
1,40054	1,45591	»
1,45025	1,52595	»
1,50515	1,58625	»
1,55630	1,63919	»
1,58206	1,68637	»
1,02325	1,02694	1,996
1,26951	1,19424	»
1,37291	1,31471	»
1,52634	1,48629	»
1,61490	1,55194	»
1,63849	1,60895	»
1,66745	1,65935	»
1,74974	1,70449	»

La méthode employée est connue sous le nom de méthode de régression partielle (23). Les résultats sont présentés dans les tableaux XIV et XIV *bis*.

TABLEAU XIV *bis*

$S(X_0) = 33,33336$	$\bar{X}_0 = 1,28205231$
$S(X_1) = 36,44104$	$\bar{X}_1 = 1,40157846$
$S(X_2) = 53,669$	$\bar{X}_2 = 2,06419230$
$S(X_0 - \bar{X}_0)^2 = 2,50920879$	$SX_0^2 = 45,24432028$
$S(X_1 - \bar{X}_1)^2 = 1,67093896$	$SX_1^2 = 52,74591574$
$S(X_2 - \bar{X}_2)^2 = 0,07904804$	$SX_2^2 = 110,862185$
$S[X_0(X_1 - \bar{X}_1)] = 1,84541789$	$SX_0X_1 = 48,56473774$
$S[X_0(X_2 - \bar{X}_2)] = -0,23678488$	$SX_0X_2 = 68,56968103$
$S[X_1(X_2 - \bar{X}_2)] = -0,04442693$	$SX_1X_2 = 75,17688752$
$c_{11} = 0,60754450$	
$c_{12} = 0,34145484$	
$c_{22} = 12,8424044$	
$b_1 = 1,040322$	
$b_2 = -2,410768$	
$s_2 = 0,000806348$	
$s\sqrt{c_{11}} = 0,02213$	$t = \frac{b_1 - 1}{s\sqrt{c_{11}}} = 1,82$
$s\sqrt{c_{22}} = 0,1076$	
$n = 23$	
$X_0 = 4,85 + 1,04 \log(t - t_0) - \frac{2,410}{T}$	

Les coefficients c_{11} , c_{12} et c_{22} sont solutions des deux systèmes d'équations suivants :

$$(57) \quad \begin{cases} c_{11}S(X_1 - \bar{X}_1)^2 + c_{12}S[X_1(X_2 - \bar{X}_2)] = 1 \\ c_{11}S[X_1(X_2 - \bar{X}_2)] + c_{12}S(X_2 - \bar{X}_2)^2 = 0 \end{cases}$$

et :

$$(58) \quad \begin{cases} c_{12}S(X_1 - \bar{X}_1)^2 + c_{22}SX_1(X_2 - \bar{X}_2) = 0 \\ c_{12}SX_1(X_2 - \bar{X}_2) + c_{22}S(X_2 - \bar{X}_2)^2 = 1. \end{cases}$$

Les valeurs c_{ij} , dont l'ensemble constitue la matrice de covariance, permettent de calculer les coefficients b_1 et b_2 . On a :

$$(59) \quad b_1 = c_{11}S[X_0(X_1 - \bar{X}_1)] + c_{12}S[X_0(X_2 - \bar{X}_2)]$$

$$(60) \quad b_2 = c_{12}S[X_0(X_1 - \bar{X}_1)] + c_{22}S[X_0(X_2 - \bar{X}_2)].$$

D'autre part s^2 est calculé par la formule suivante :

$$(61) \quad s^2 = \frac{S(X_0 - \bar{X}_0)^2 - b_1 S[X_0(X_1 - \bar{X}_1)] - b_2 S X_0[(X_2 - \bar{X}_2)]}{23}$$

Les écarts types de b_1 et de b_2 sont respectivement :

$$s\sqrt{c_{11}} \quad \text{et} \quad s\sqrt{c_{22}}.$$

La comparaison de b_1 et de 1 nous donne pour t la valeur $1,82 < 2,069$ (qui correspond au seuil 0,05).

Donc la valeur trouvée pour b_1 peut être confondue avec la valeur théorique 1 sans grand risque d'erreur et la réaction est effectivement du second ordre.

Quant à b_2 sa valeur est :

$$b_2 = -2,410 \pm 0,215.$$

Nous voyons donc que la précision est infiniment plus grande lorsque les données numériques sont traitées par cette méthode plutôt que par la première indiquée.

Donc la réaction de polycondensation de l'acide amino-11-undécanoïque est une réaction du second ordre ayant une énergie d'activation E .

$$E = 11\,023 \pm 983 \text{ calories par mole.}$$

Colonge et Guyot ont montré par une méthode différente (26) que la réaction est du second ordre. Ils ne donnent pas d'ordre de grandeur pour la précision et ne fournissent pas la valeur de l'énergie d'activation.

V. — VISCOSITÉ DES SOLUTIONS DE POLYUNDÉCANAMIDE. RELATION ENTRE LA VISCOSITÉ INTRINSÈQUE ET LA MASSE MOLÉCULAIRE

Pour chaque échantillon nous avons fait les mesures de viscosité à quatre concentrations différentes. La formule adoptée pour l'extrapolation est la formule de Fuoss et Mead (27).

$$(62) \quad \frac{1}{c} \text{Log } \eta_r = [\eta] - k[\eta]^2 c$$

η_r est la viscosité relative, c'est-à-dire le rapport de la viscosité de la solution de concentration c , à la viscosité du solvant pur. Si toutes les mesures sont faites avec le même viscosimètre η_r est simplement

le rapport des temps d'écoulement. $\frac{1}{c} \log \eta_r$ est la viscosité inhérente et $[\eta]$, la viscosité intrinsèque.

La formule (62) rend mieux compte des résultats expérimentaux que les formules proposées par Huggins (28), (29) ou que la formule proposée par Martin et Battista (30).

On est conduit à admettre que $k=0$, la viscosité inhérente ne dépendant pratiquement pas de la concentration.

Les résultats de deux séries de mesures sont rassemblés dans les tableaux XV et XVI.

TABLEAU XV

c en g. pour 100 cm ³	$\frac{1}{c} \log \eta_r = y$	A_{13}
0,455321	0,334050	$S(c) = 1,152963$ $\bar{c} = 0,288240$
0,344562	0,343624	$S(y) = 1,333644$ $\bar{y} = 0,333411$
0,231468	0,327302	$S(c - \bar{c})^2 = 0,062076$
0,121612	0,328668	$Sy(c - \bar{c}) = 0,00181911$
		$b = \frac{Sy(c - \bar{c})}{S(c - \bar{c})^2} = 0,02930$
		$ns^2 = S(y - \bar{y})^2 = 0,0001112$
		$s^2 = 0,0000556$
		$\sigma^2 = \frac{s^2}{S(c - \bar{c})^2} = 8,957539 \cdot 10^{-4}$
		$\sigma = 0,02992$
		$n = 2$ $t \neq 0,97$

L'équation (62) peut s'écrire :

$$(63) \quad y = \frac{1}{c} \log \eta_r = \frac{[\eta]}{2,3} - \frac{k[\eta]^2}{2,3} c = \frac{[\eta]}{2,3} + bc.$$

Le coefficient b calculé pour le produit A_{13} ne peut pas être considéré comme différent de zéro car la valeur de t est trop faible.

De même pour le produit V_8 pour lequel on trouve $b = -0,102$ on peut admettre que b est égal à zéro. Remarquons que cette mesure est de loin la plus mauvaise des neuf (tableau XVII).

D'ailleurs l'examen de toutes les autres valeurs numériques, rassemblées dans le tableau XVII met bien en évidence l'indépendance de la viscosité inhérente et de la concentration.

TABLEAU XVI

c en g. pour 100 cm ³	$\frac{1}{c} \log \eta_r$	V _s
0,408400	0,506611	S(c) = 1,0085222 c = 0,25213055
0,303165	0,514274	S(y) = 2,106379 $\bar{y} = 0,52659475$
0,202207	0,557052	S(c - \bar{c}) ² = 0,05428559
0,0947502	0,528442	Sy(c - c) = -0,00556279
		b = -0,1024
		ns ² = S(y - \bar{y}) ² = 0,00091216
		s ² = 4,5608.10 ⁻⁴
		$\sigma^2 = 84,0149.10^{-4}$ $\sigma = 0,0916$
		n = 2 t ≠ 1,12

La viscosité intrinsèque $[\eta]$ est calculée à partir de la médiane des viscosités inhérentes. L'intervalle dans lequel on a 95 chances sur 100 de trouver la vraie valeur de $[\eta]$ est calculé à partir de l'écart w entre la plus grande et la plus petite valeur de la viscosité inhérente multiplié par un coefficient convenable, t_w , indiqué dans les tables (32). Pour $n = 3$ on a $t_w = 1,3$ et pour $n = 4$, $t_w = 0,72$.

Par exemple pour l'échantillon V₈ la médiane est 0,476 52 et $w = 0,007 96$ on a donc :

$$[\eta] = 1,097 \pm 0,023$$

en passant des logarithmes ordinaires aux logarithmes népériens.

L'échantillon N a été polycondensé à 213° pendant 5 heures. Les échantillons V₆, V₇ et V₈ ont été polycondensés sous vide à 199° pendant 5, 7 et 8 heures respectivement.

Les valeurs du degré de polycondensation ont été mesurées par pression osmotique sauf celles marquées du signe (1) qui ont été calculées à partir de x et de r à l'aide de la formule (42).

L'ensemble des résultats du tableau XVII montre que la viscosité intrinsèque est connue avec une précision satisfaisante. Les degrés de polymérisation ne sont pas précis à plus de 10 0/0.

Connaissant $[\eta]$ en fonction de \overline{DP}_n nous pouvons étudier la relation :

$$(64) \quad \overline{DP}_n = k[\eta]^\alpha.$$

Les données sont traitées par la méthode des moindres carrés après transformation logarithmique :

$$(65) \quad \log \overline{DP}_n = \log k + \alpha \log [\eta].$$

TABLEAU XVII

Echantillon	c en g. par 100 cm ³	η_r	$\frac{1}{c} \log(\eta_r)$	$[\eta]$	\overline{DP}_n
A ₁₂	0,50767	1,4354	0,30919	0,694 \pm 0,021	69 ⁽¹⁾
	0,39454	1,3200	0,30559		
	0,30256	1,2305	0,29771		
	0,19950	1,1457	0,29617		
A ₁₃	0,45532	1,4194	0,33405	0,762 \pm 0,026	84 ⁽¹⁾
	0,34456	1,3134	0,34362		
	0,23146	1,1908	0,32730		
	0,12161	1,0961	0,32866		
A ₁₆	0,41453	1,4465	0,38674	0,863 \pm 0,036	112 ⁽¹⁾
	0,31183	1,3183	0,38475		
	0,21208	1,1963	0,36547		
	0,09965	1,0873	0,36475		
A ₁₈	0,40963	1,4653	0,40503	0,931 \pm 0,034	120
	0,31943	1,3375	0,39529		
	0,20532	1,2106	0,40408		
	0,10165	1,1025	0,41691		
N	0,41810	1,4636	0,39563	0,901 \pm 0,034	120
	0,30883	1,3125	0,38236		
	0,21103	1,2164	0,40305		
	0,10930	1,1023	0,38699		
P ₆	0,41314	1,5269	0,44560	1,043 \pm 0,025	137
	0,31026	1,3823	0,45316		
	0,20410	1,2380	0,45427		
V ₆	0,402	1,5644	0,48318	1,097 \pm 0,023	155
	0,295	1,3813	0,47522		
	0,207	1,2547	0,47652		
V ₇	0,302	1,4417	0,52605	1,221 \pm 0,054	166
	0,202	1,2880	0,54415		
	0,09825	1,1275	0,53038		
V ₈	0,40840	1,6103	0,50661	1,200 \pm 0,083	166
	0,30316	1,4319	0,51427		
	0,20220	1,2961	0,55705		
	0,09475	1,1222	0,52844		

⁽¹⁾ Valeurs calculées à partir de x et de r . Les autres valeurs sont mesurées directement.

Les calculs sont résumés dans le tableau XVII, où l'on a posé pour la commodité :

$$x = \log 10[\eta] \quad \text{et} \quad y = \log \overline{DP}_n.$$

TABLEAU XVIII

$S(x) = 8,80738$	$\bar{x} = 0,9785977$
$S(y) = 18,73798$	$\bar{y} = 2,081997$
$S(x - \bar{x})^2 = 0,057827$	
$Sy(x - \bar{x}) = 0,087776$	
$\alpha = \frac{Sy(x - \bar{x})}{S(x - \bar{x})^2} = 1,5179$	
$\log k = \bar{y} + \alpha(1 - \bar{x}) = 2,11452$	$k \neq 130$
$S(y - \bar{y})^2 = ns^2 = 47,4532 \cdot 10^{-4}$	
$s^2 = 6,7790 \cdot 10^{-4}$	
$\sigma = \frac{s}{\sqrt{n}} = 0,108$	
$\alpha = 1,518 \pm 0,25$	

On a donc :

$$(66) \quad \overline{DP}_n = 130[\eta]^{1,52}$$

$$(67) \quad \overline{M}_n = 23\,820[\eta]^{1,52}.$$

Les résultats correspondent à la droite de la figure 10. On peut vérifier que les valeurs de \overline{DP}_n estimées et mesurées ne s'écartent pas l'une de l'autre de plus de 10 0/0.

La viscosité intrinsèque est plus directement liée à la masse moléculaire moyenne en poids qu'à celle en nombre par une formule du type (64). Si une telle relation est valable pour la moyenne en nombre, elle indique qu'il y a proportionnalité entre ces deux valeurs et que par conséquent la courbe de distribution peut être du type (12'). Pour qu'il en soit ainsi il suffit que la réactivité des molécules ne soit pas fonction de leur longueur.

Des mesures analogues faites par Taylor (9) sur le Nylon donnent pour relation entre \overline{M}_n et $[\eta]$ mesuré dans l'acide formique :

$$\overline{M}_n = 13\,000[\eta]^{1,39}.$$

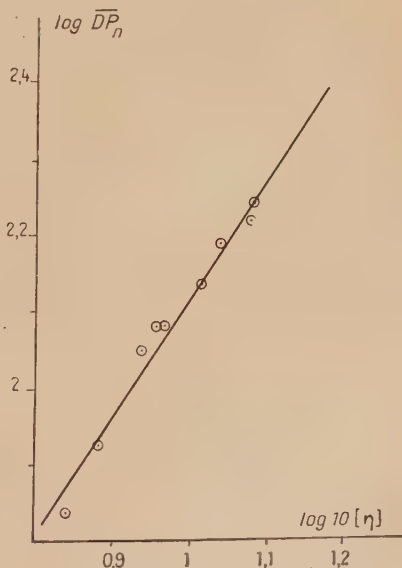


Fig. 10.

Matthes trouve pour le Perlon L en solution dans SO_4H_2 concentré $\alpha = 1,49$ (32) et Kohei Hoshino et Masamoto Watanabe (33) indiquent que $\alpha = 1,61$.

Ces valeurs de α sont en bon accord avec celles que signale G. V. Schulz (34) pour les polyamides :

$$1,66 \leq \alpha \leq 1,25.$$

La connaissance de k et de α nous permet de remplacer dans la suite les mesures de pression osmotique, toujours délicates par des mesures de viscosité.

VI. — ÉTUDE DE LA VISCOSITÉ DE FUSION. ÉNERGIE D'ACTIVATION DE L'ÉCOULEMENT VISQUEUX

1° La viscosité des polymères fondus est une grandeur intéressante tant au point de vue théorique que pour les applications à l'extrusion et au filage. L'étude du comportement visqueux est susceptible de confirmer l'hypothèse suivant laquelle toutes les molécules sont également réactives quelle que soit leur longueur (35), et de donner des indications sur l'unité cinétique du polymère.

H. Eyring et son école ont développé une théorie de l'état liquide qui interprète convenablement les résultats expérimentaux (36), (37), (38). Elle traite le problème de l'écoulement visqueux comme une réaction, en faisant intervenir l'existence d'un complexe activé. Seules les molécules activées sont capables de se déplacer d'une certaine distance λ correspondant sensiblement à une dimension moléculaire. L'énergie d'activation correspond à l'énergie nécessaire pour créer une cavité au sein de la masse. La molécule se trouvant dans un état favorable se déplace de cavité en cavité. L'étude d'un certain nombre d'hydrocarbures (35) a montré que la chaleur d'activation correspond à $1/4$ de la chaleur de vaporisation et que lorsque les molécules dépassent une certaine taille elles ne se déplacent plus comme un tout mais comme si elles étaient formées de segments. Des molécules suffisamment grosses se déplacent donc comme des molécules relativement petites à la seule différence que dans ce cas le nombre de cavités ne détermine pas à lui seul la viscosité, mais qu'il intervient un facteur tenant compte de la longueur de la molécule et qui exprime simplement la probabilité pour que les n segments la constituant se déplacent ensemble. C'est Flory (20) qui a effectué les premières mesures sur des polymères fondus et a montré que le dernier facteur dont nous venons de parler était de la forme $C(\overline{DP})^{1/2}$ du moins pour les polyesters.

Certains auteurs ont signalé une dépendance de l'énergie d'activation et de la température (39), (40) et Morey (40) a proposé une théorie rendant compte de ces variations. Il remplace le concept de cavité par celui de région de moindre densité et fait un calcul en admettant que les forces de cohésion sont des forces s'exerçant entre les surfaces des unités cinétiques par l'intermédiaire de liaisons secondaires plus ou moins développées et au lieu d'admettre que les déplacements sont toujours les mêmes il les calcule d'après le contenu énergétique de l'unité en mouvement.

En ce qui concerne les polymères de condensation Flory (20) a fait des mesures sur les polyesters et Hoshino et Fuzii (41) ont étudié la viscosité de fusion du polycaproamide.

Dans ces deux cas la relation (29) :

$$\log \mu = A + \frac{B}{T} + C(\overline{DP}_n)^{1/2}$$

est vérifiée.

2° Nous avons étudié la viscosité de fusion du polyundécanamide en fonction de sa masse moléculaire et de la température et montré que la relation (29) est valable avec une bonne approximation dans le domaine où nous avons travaillé.

Nous avons mesuré les viscosités intrinsèques et calculé la masse moléculaire à l'aide de la formule (66).

Les viscosités de fusion sont mesurées par la méthode du tube capillaire décrite dans la première partie (11,5°, B) les différences de pressions utilisées sont de 15 à 150 mm. de mercure.

Nous avons adopté pour valeur de $C\Delta t$ la médiane des trois valeurs expérimentales. La dispersion est assez faible sauf pour les petites viscosités où la différence entre les mesures extrêmes peut atteindre 5 ou 6 (pour un produit $C\Delta t$ de l'ordre de 30). Lorsque la viscosité est plus grande l'écart se réduit à 1 ou 2 tandis que le produit $C\Delta t$ peut atteindre 60 ou 70.

Les mesures ont été effectuées en cours de polycondensation à 200°-211° et 226°. Il y a six points pour chaque température sauf à 200°.

Dans l'ensemble la série à 200° est moins précise que les deux autres. Les résultats sont rassemblés dans le tableau XIX.

Si nous traitons séparément les données correspondant aux diverses températures nous obtenons par la méthode des moindres carrés les résultats suivants pour la variation de μ en fonction de $(\overline{DP}_n)^{1/2}$:

$$\text{— à } 200^\circ : \log \mu = 0,501 + 0,268(\overline{DP}_n)^{1/2}$$

la précision sur C nous donne les limites suivantes :

$$C = 0,268 \pm 0,051$$

TABLEAU XIX

Prise	°C	$[\eta]$	\overline{DP}_n	$(\overline{DP}_n)^{1/2}$	μ	$\log \mu$
1	200°	0,85	102	10,11	1 530	3,18469
2		0,97	124	11,14	3 435	3,53593
3		1,08	147	12,14	5 750	3,75967
4		1,16	164	12,82	7 965	3,90119
5		1,20	172	13,14	11 000	4,04139
6	211°	0,72	79	8,93	495	2,69461
7		0,86	103	10,15	1 070	3,02938
8		0,97	124	11,13	1 970	3,29447
9		1,10	152	12,32	4 037	3,60606
10		1,18	168	12,95	6 064	3,78276
11		1,25	184	13,56	8 500	3,92942
12	226°	0,87	105	10,27	800	2,90309
13		0,99	129	11,38	1 576	3,19756
14		1,11	153	12,36	2 898	3,46210
15		1,17	166	12,88	3 930	3,59439
16		1,23	178	13,35	5 589	3,74733
17		1,36	208	14,43	11 500	4,06070

de même :

$$- \text{à } 211^\circ : \log \mu = 0,312 + 0,267(\overline{DP}_n)^{1/2}$$

avec :

$$C = 0,267 \pm 0,001$$

enfin :

$$- \text{à } 226^\circ : \log \mu = 0,042 + 0,277(\overline{DP}_n)^{1/2}$$

$$C = 0,277 \pm 0,004.$$

Si nous prenons la moyenne des trois valeurs nous avons :

$$C \approx 0,270 \pm 0,05.$$

On peut au moyen de ces données, vérifier, qu'aux erreurs d'expériences près, la valeur de C est bien la même dans les trois cas. On mènerai le calcul de la même façon que dans le tableau XI.

Pour estimer l'énergie d'activation on peut procéder de la façon suivante. Pour une valeur de $(\overline{DP}_n)^{1/2}$ on calcule les valeurs de $\log \mu$ pour les trois températures et on construit la courbe $\log \mu = f(1/T)$. Les trois points obtenus s'alignent sensiblement (tableau XX, fig. 11).

TABLEAU XX

$(\overline{DP}_n)^{1/2}$	log. μ		
	200°	211°	226°
10	3,181	2,982	2,812
11	3,449	3,249	3,099
12	3,717	3,516	3,376
13	3,985	3,783	3,653
14	4,253	4,050	3,930

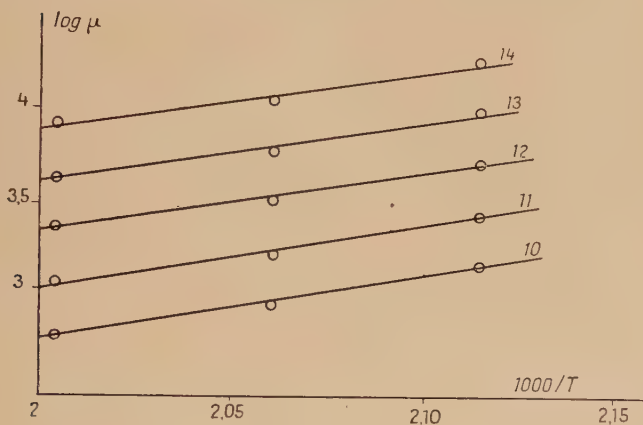


Fig. 11.

Si nous calculons la pente de la droite pour $(\overline{DP}_n)^{1/2} = 10$ par exemple, on a :

$$B = 3.314 \pm \text{erreur de l'ordre de grandeur de } B.$$

Donc par cette méthode nous pouvons vérifier que la relation (29) est bien vérifiée puisque C est une constante et que la variation de $\log \mu$ en fonction de $1/T$ est linéaire. Lorsque nous voulons calculer B et C nous obtenons bien pour C une précision acceptable mais pour B nous n'avons qu'un ordre de grandeur.

Comme dans le cas de l'étude de l'ordre de la réaction nous opérons par la méthode de régression partielle pour calculer les constantes et pour montrer que la formule (29) s'accorde bien avec les données numériques. La précision sera calculée et nous verrons

qu'elle est infiniment supérieure pour B à celle que l'on aurait pu obtenir par toute autre méthode, ceci avec un nombre de mesures relativement petit. Posons :

$$\log \mu = X_0 \quad \frac{10^3}{T} = X_1 \quad (\overline{DP}_n)^{1/2} = X_2$$

nous voulons examiner si un ajustement de la forme :

$$X_0 = a + b_1 X_1 + b_2 X_2$$

rend compte d'une façon satisfaisante de la variation de X_0 en fonction de X_1 et de X_2 .

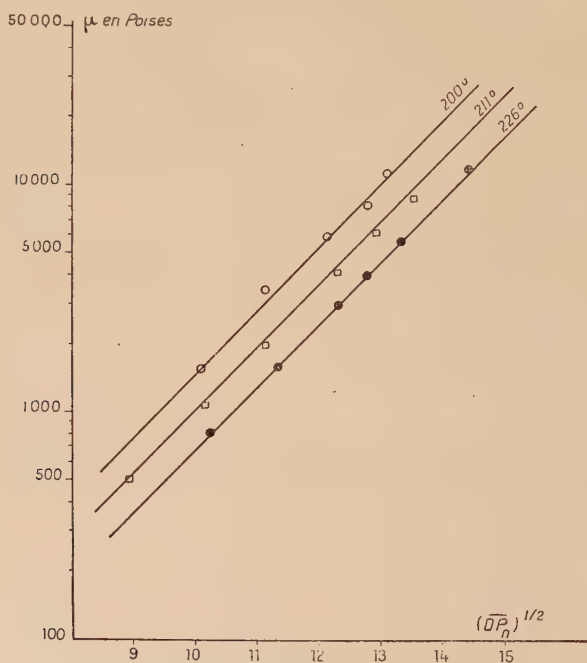


Fig. 12.

Les calculs sont rassemblés dans le tableau XXI, les droites estimées sont tracées sur la figure 12.

Le nombre de degrés de liberté disponibles étant $n = 14$, b_1 et b_2 sont compris avec une probabilité de 0,95 dans les limites :

$$\begin{aligned} b_1 &= 3,102 \pm 0,38 \\ b_2 &= 0,274 \pm 0,011. \end{aligned}$$

La précision est bien meilleure que par la méthode précédente.

Pour estimer dans quelle proportion la formule de régression adoptée rend compte de la variation expérimentale de $\log \mu$ nous allons calculer le coefficient de corrélation multiple R^2 (23).

$$(69) \quad R^2 = \{ b_1 S[X_0(X_1 - \bar{X}_1)] + b_2 S[X_0(X_2 - \bar{X}_2)] \} / S(X_0 - \bar{X}_0)^2.$$

On trouve $R^2 = 0,9946$.

La formule de régression utilisée peut être considérée comme la bonne puisqu'elle rend compte de 99,46 o/o de la variation de $\log \mu$ en fonction de T et de \overline{DP}_n .

TABLEAU XXI

$S(X_0) =$	59,72474	$\bar{X}_0 =$	3,51322
$S(X_1) =$	34,990	$\bar{X}_1 =$	2,058235
$S(X_2) =$	203,06	$\bar{X}_2 =$	11,944705
$S(X_0^2) =$	212,467032	$S(X_0 - \bar{X}_0)^2 =$	2,640881
$S(X_1^2) =$	72,051212	$S(X_1 - \bar{X}_1)^2 =$	0,033559
$S(X_2^2) =$	2 460,7948	$S(X_2 - \bar{X}_2)^2 =$	35,302823
$S(X_0 X_1) =$	122,975770	$S[X_0(X_1 - \bar{X}_1)] =$	0,04820226
$S(X_0 X_2) =$	722,434874	$S[X_0(X_2 - \bar{X}_2)] =$	9,0404217
$S(X_1 X_2) =$	417,74122	$S[X_1(X_2 - \bar{X}_2)] =$	-0,2040387
$c_{11} =$	30,883469	$b_1 =$	3,102
$c_{12} =$	0,178496	$b_2 =$	0,274
$c_{22} =$	0,029357		
	$s^2 =$		0,0010109
	$s\sqrt{c_{11}} =$		0,1766
	$s\sqrt{c_{22}} =$		0,005447
$n =$	14		
(68) $X_0 = -6,145 + 3,102 X_1 + 0,274 X_2$			

Il est possible connaissant R^2 de calculer l'écart type de la valeur de $\log \mu$ estimée à partir de l'équation (68). Soit σ cet écart type. On a :

$$\sigma = \sqrt{\frac{S(X_0 - \bar{X}_0)^2(1 - R^2)}{N - 3}}$$

d'où $\sigma \neq 0,032$. Par conséquent la valeur réelle du logarithme de la viscosité de fusion sera comprise dans l'intervalle :

$$(\log \mu)_c \pm 0,0686.$$

A titre de vérification nous avons fait quatre essais supplémentaires. Dans chaque cas nous avons mesuré μ , $[\eta]$ et T. La valeur de $\overline{DP}_n^{1/2}$ a été calculée à partir de la valeur de $[\eta]$ puis $\log \mu$ à l'aide de la formule (69).

On vérifie que les valeurs expérimentales se trouvent bien dans l'intervalle acceptable.

TABLEAU XXII

Température en °C	$[\eta]$	$(\overline{DP}_n)^{1/2}$	$\log \mu$ expérience	$\log \mu$ calcul
197	0,80	9,63	3,080	3,094
197	0,94	10,88	3,461	3,437
196	1,01	11,50	3,672	3,605
198	1,14	12,60	3,954	3,893

Il ressort de ce qui précède que :

1° dans le domaine de masse moléculaire envisagé la viscosité de fusion est une fonction exponentielle de $(\overline{DP}_n)^{1/2}$;

2° l'énergie d'activation est une constante caractéristique de l'écoulement ne dépendant ni de la température ni de la masse moléculaire moyenne du produit.

Donc l'unité cinétique reste toujours la même quelle que soit la longueur de la chaîne puisque l'énergie nécessaire pour créer une cavité de sa dimension ne varie pas. Ceci permet de dire que la réactivité des groupements n'est pas fonction de la masse de la molécule à laquelle ils appartiennent.

L'énergie d'activation de l'écoulement est égale à :

$$E = 2,3R \cdot 10^3(b_1 \pm 0,38)$$

$$E = 14\,188 \pm 1\,738 \text{ calories/mole.}$$

Hoshino et Fuzii (41) trouvent pour le polycaproamide $E = 10\,519$ et Flory (20) 8300 pour les polyesters.

VII. — DISCUSSION DES RÉSULTATS

Nous avons montré que la présence d'eau bloquait la réaction très rapidement et que la chaleur de formation du polyamide à partir de l'acide était positive.

En début de réaction nous pouvons négliger l'influence de l'eau car le produit est peu visqueux et l'eau formée s'élimine rapidement. Il est alors possible de mettre en évidence que la réaction est une

réaction du second ordre décrite par une seule constante de vitesse. Les groupements sont donc tous également réactifs, qu'ils appartiennent à une petite molécule ou à une grosse et toutes les liaisons amides sont thermodynamiquement équivalentes. Par suite toutes les liaisons sont également sensibles à l'influence de l'eau et la dégradation doit se faire au hasard. D'ailleurs Flory (42) a mis en évidence que les alcools dégradaient les polyesters suivant un mécanisme dû au hasard, un phénomène analogue a été indiqué par Kuhn et ses collaborateurs (43) pour l'hydrolyse de la cellulose.

L'unicité de la constante de vitesse du moins en début de réaction conduit à une courbe de répartition de Flory et le calcul fait dans la première partie (I, 3^o B) montre que la réaction d'hydrolyse ne change pas la nature de la fonction mais a simplement pour effet de diminuer le degré d'avancement de la réaction.

Nous avons vu que la courbe de distribution étant du type :

$$(12) \quad n_x = p^{x-1}(1-p)$$

il y a entre la masse moléculaire moyenne en poids et la masse moléculaire moyenne en nombre la relation :

$$\overline{M}_p = (1+p)\overline{M}_n$$

et dès que p est assez voisin de 1, ce qui a lieu très rapidement cette relation se réduit pratiquement à :

$$(28) \quad \overline{M}_p \neq 2\overline{M}_n$$

Entre la masse moléculaire moyenne en poids et la viscosité intrinsèque on a sensiblement une relation de la forme :

$$\overline{DP}_p = k[\eta]^\alpha$$

Les mesures de viscosité que nous avons faites montrent qu'il y a une relation linéaire entre $\log \overline{DP}_n$ et $\log [\eta]$, par conséquent \overline{DP}_p et \overline{DP}_n sont proportionnels. Cette conclusion permet d'affirmer que dans le domaine où nous avons fait nos mesures, la courbe de distribution du polymère peut être une courbe du type (12). Nous avons précisément choisi comme domaine celui où la courbe de $1/(1-p)$ en fonction du temps s'écarte d'une droite puis tend vers une limite.

Aussi longtemps que l'eau est complètement éliminée nous avons vu que la constante de vitesse étant unique, la fonction de distribution est nécessairement du type (12). Lorsqu'une partie de l'eau reste dans la masse, s'il n'intervient pas un phénomène perturbateur, le type de distribution doit rester le même. On conçoit qu'un tel phénomène laissant la relation (28') valable est très improbable.

La mesure de l'énergie d'activation de l'écoulement visqueux du produit fondu montre que la réactivité des groupements est indépendante de la longueur de la chaîne, nous pouvons donc dire que la réaction d'hydrolyse se fait encore au hasard et que la courbe de distribution est une courbe de Flory.

Des fractionnements faits par Waltz et Taylor (44) sur des échantillons de Nylon ont montré que la courbe de distribution expérimentale était convenablement représentée par les équations théoriques. Ce résultat est en parfait accord avec nos mesures.

CONCLUSION

Au début de la deuxième partie de ce travail, nous avons montré que la courbe de $1/(1-p)$ en fonction du temps, avait une forme aplatie qui pouvait s'expliquer de plusieurs façons.

1° Le produit peut contenir une quantité d'impuretés assez considérable pour bloquer rapidement la réaction.

2° Il peut exister une réaction d'équilibre.

3° La vitesse de réaction peut décroître quand la longueur des chaînes augmente. Les trois causes envisagées peuvent agir simultanément.

Nous avons repris l'étude de ces hypothèses et montré :

1° que le produit est suffisamment pur pour que la réaction ne soit pas bloquée avant un \overline{DP}_n de 800 environ et que même en tenant compte du pourcentage d'impuretés acide décelé, il y a un désaccord significatif entre l'expérience et la théorie admettant que la constante de vitesse ne dépend pas de la masse moléculaire et que la réaction n'est pas limitée par son inverse ;

2° que la réaction est bien une réaction d'équilibre, la chaleur de réaction étant positive de l'ordre de 3 kcal/mole ;

3° que la réaction est du second ordre et que au début comme en fin de réaction, lorsque les chaînes se sont considérablement allongées, la constante de vitesse est et reste indépendante de la masse moléculaire.

L'aplatissement de la courbe est uniquement dû à la réaction d'équilibre et la fonction de distribution indiquée par Flory est valable dans ce cas.

Nous avons donné les valeurs de l'énergie d'activation de la réaction et de l'énergie d'activation de l'écoulement visqueux du polymère fondu, établissant au passage la relation qui existe entre la viscosité intrinsèque et la masse moléculaire.

Au point de vue interprétation des résultats numériques nous avons essayé de mettre en évidence l'avantage qu'il y a à employer des méthodes statistiques qui, pour un travail expérimental donné, permettent d'obtenir le maximum d'informations et de précision.

(Laboratoire de Chimie Macromoléculaire
de l'École Supérieure de Physique
et de Chimie industrielles de la Ville de Paris).

BIBLIOGRAPHIE

- (1) P. J. FLORY. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1939, **61**, 3334.
- (2) P. J. FLORY. — *Chem. Rev.*, 1946, **39**, 137.
- (3) RABINOWITCH et WOOD. — *Trans. Faraday Soc.*, 1936, **32**, 128.
- (4) RABINOWITCH et WOOD. — *Trans. Faraday Soc.*, 1937, **33**, 1225.
- (5) H. EYRING. — *J. Chem. Phys.*, 1935, **3**, 107-492.
- (6) P. J. FLORY. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1936, **58**, 1877.
- (7) P. J. FLORY. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1936, **58**, 1882.
- (8) S. R. RAFIKOV et V. V. KORSHAK. — *J. Gen. Chem.*, 1944, **14**, 983-990.
- (9) G. B. TAYLOR. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1947, **69**, 635-638.
- (10) G. CHAMPETIER et R. VERGOZ. — *Rec. Trav. Chimiques Pays-Bas*, 1950, **69**, 85-94.
- (11) R. VERGOZ. — *C. R. Académie des Sci.*, 1951, **233**, 619-621.
- (12) R. AELION. — *Thèse Ann. Chim.*, 1948, **3**, 5-61.
- (13) H. JACOBSON et W. H. STOCKMAYER. — *J. Chem. Phys.*, 1950, **18**, 1600-1606.
- (14) E. W. MONTROLL et R. SIMHA. — *J. Chem. Phys.*, 1940, **8**, 721.
- (15) G. N. CHELNOKOVA, S. R. RAFIKOV et V. V. KORSHAK. — *Doklady. Akad. Nauk. S. S. S. R.*, 1949, **64**, 353-354.
- (16) W. BROSER. — *Makromol. Chem.*, 1948, **2**, 248-266.
- (17) J. E. WALTZ. — *Anal. Chem.*, 1947, **7**, 448-450.
- (18) B. G. ACHHAMMER, F. W. REINHART et G. M. KLINE. — *J. Research Nat. Bureau Stand.*, 1951, **46**, 391.
- (19) P. CLÉMENT. — *Bull. Soc. Chim. France*, 1949, 781-782.
- (20) P. J. FLORY. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1940, **62**, 1057.
- (21) KOHEI HOSHINO. — *Bull. Chem. Soc. Japan*, 1944, **19**, 171.
- (22) DORR et ROBERTS. — *Trans. Am. Inst. Chem. Ingrs*, 1937, **33**, 106.
- (23) R. A. FISHER. — *Les méthodes statistiques adaptées à la recherche scientifique*. Presses universitaires de France, Paris, 1947.
- (24) Cf. par ex. G. DARMOIS. — *Statistique mathématique*.
- (25) G. DARMOIS. — *Leçon sur l'estimation statistique*, Paris, 1947.
- (26) J. COLONGE et P. GUYOT. — *C. R. Acad. Sci.*, 1951, **233**, 604.
- (27) D. J. MEAD et R. M. FUOSS. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1942, **64**, 277.
- (28) M. L. HUGGINS. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1942, **64**, 2716.
- (29) KRAEMER SCHULZ HUGGINS. — *Ind. Eng. Chem.*, 1938, **30**, 1200.
- (30) MARTIN et BATTISTA. — Cf. H. MARK and A. V. TOBOLSKY. *Physical Chemistry of High Polymeric Systems*, 302.

- (31) R. B. DEAN et W. J. DIXON. — *Anal. Chem.*, 1951, **23**, 4, 636-638.
 - (32) H. MATTHES. — *J. Prakt. Chem.*, 1943, **162**, 245.
 - (33) KOHEI HOSHINO et MASAMOTO WATANABE. — *J. Chem. Soc. Japan (Pure Chem. Sect.)*, 1949, **70**, 247.
 - (34) G. V. SCHULZ. — *Kolloid Z.*, 1949, **115**, 90-103.
 - (35) W. KAUFMANN et H. EYRING. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1940, **62**, 3113-3125.
 - (36) H. EYRING. — *J. Chem. Phys.*, 1936, **4**, 283.
 - (37) R. H. EWELL et H. EYRING. — *J. Chem. Phys.*, 1937, **5**, 726.
 - (38) POWELL, ROSEVEAR et EYRING. — *J. Applied Phys.*, 1941, **12**, 669.
 - (39) T. G. FOX et P. J. FLORY. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1948, **70**, 2384.
 - (40) D. R. MOREY. — *J. Phys. et Colloid. Chem.*, 1949, **53**, 569-590.
 - (41) K. HOSHINO et S. FUJII. — *Chem. High Polymers*, 1944, **1**, 14-19.
 - (42) P. J. FLORY. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1940, **62**, 2255.
 - (43) K. FREUDENBERG, W. KUHN, W. DUN, F. BOLZ et G. STEINBRUNN. — *Ber.*, 1930, **63**, 1510.
 - (44) WALTZ et TAYLOR. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1947, **69**, 637.
-

Le Gérant : G. MASSON.

DÉPÔT LÉGAL : 1953, 1^{er} TRIMESTRE, N° D'ORDRE 1674, MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS, PARIS
BARNÉOUD FRÈRES ET C^{ie}, IMPRIMEURS (31.0566). LAVAL, N° 2698. — 3-1953.

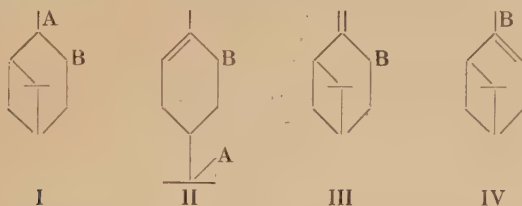
RECHERCHES DANS LA SÉRIE DU PINÈNE ET DU NOPINÈNE (*)

Par ALAIN KERGOMARD

INTRODUCTION

On sait que les additions sur les molécules de pinène peuvent donner deux sortes de composés.

1) Il peut y avoir addition d'une molécule schématique AB sur la double liaison du pinène avec formation du composé I.



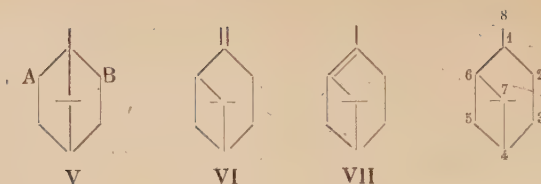
2) Il peut aussi y avoir addition de la molécule AB aux extrémités du système à polarités conjuguées constitué par la double liaison et le pont cyclobutanique avec formation du composé II.

Ces deux réactions primaires peuvent être accompagnées de réactions secondaires.

1° Dans la molécule I le carbone tertiaire rend instable le radical A. Il peut y avoir départ de ce radical avec formation d'une molécule AH et formation du composé III. La molécule AH peut se combiner à une autre molécule de pinène. Dans le composé III nous avons admis que la double liaison formée avait la même position que dans la molécule de nopinène VI. Certains auteurs (1) (3) ont pensé que la double liaison pouvait être disposée comme dans le γ -pinène hypothétique VII. Nous verrons que cette hypothèse ne se vérifie pas.

2° Le composé III est généralement instable et tend à donner le composé IV plus stable, par transposition allylique.

(*) Thèse de Doctorat ès Sciences soutenue à Paris le 17 juin 1952.



3° Le composé I peut subir la transposition bornylique et donner le composé V qui est un dérivé du camphane.

4° La molécule monocyclique II est plus stable que la molécule bicyclique I. Néanmoins on pourra éliminer AH par un traitement approprié.

Pour le nopinène les réactions sont très analogues. Le radical B se fixe sur l'atome de carbone 8.

Nous avons fait réagir (molécules AB) l'acide chlorhydrique, le chlore et l'acétate mercurique. Dans tous les cas ces réactions s'apparentent aux types précédents. Notre étude a porté sur les points suivants :

1° Dans la chlorhydratation du pinène suivie d'une déchlorhydratation certains auteurs avaient émis l'hypothèse de l'existence d'un γ -pinène. Avec les méthodes spectroscopiques (Raman) il était possible d'élucider la question.

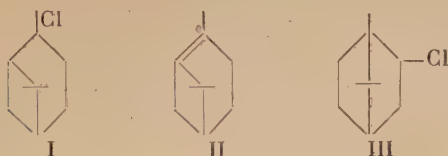
2° Dans l'addition de chlore suivie d'une déchlorhydratation, il était intéressant d'étudier les produits formés, des études récentes n'ayant pas épuisé la question.

3° L'action de l'acétate mercurique sur le pinène et le nopinène a été étudiée dans le sens indiqué plus haut (formation de composés I et II).

CHAPITRE PREMIER

LA CHLORHYDRATATION DU PINÈNE ET LA QUESTION DU γ -PINÈNE

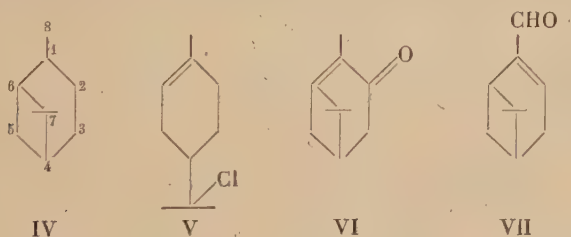
La chlorhydratation du pinène à basse température fournit un chlorhydrate tertiaire I, très instable, étudié par divers auteurs, dont Aschan (1), Meerwein et van Emster (2), Dupont et Brus (3). On sait que ce chlorhydrate se transpose très facilement en chlorure de bornyle III.



Ce chlorhydrate tertiaire a fourni à Aschan, par déchlorhydratation à froid, un mélange de carbures terpéniques : pinène, dipentène, limonène. Dans ce mélange Aschan a obtenu, par distillation, une fraction contenant un carbure inconnu qu'il a appelé γ -pinène. Il lui attribuait la formule II. Brus a également effectué cette réaction, mais n'a pu conclure d'une manière certaine à l'existence du γ -pinène. Nous avons repris la réaction et l'étude des produits obtenus nous a permis, au moyen du spectre Raman, de conclure à la non-existence de ce composé.

Indiquons d'ailleurs que la règle de Bredt exclut la possibilité de l'existence du γ -pinène, par suite de la position de la double liaison partant d'un atome de carbone en tête d'un cycle. En effet la position de cette double liaison nécessiterait la coplanéité des trois atomes de carbone numérotés 2, 5 et 7 (schéma IV), condition impossible à réaliser à cause des deux cycles. Dans la molécule de pinène, au contraire, on peut admettre l'orthogonalité du plan du cycle butanique et du plan formé par les branches des carbones 6, 1, 2, 3, 4.

On a cru également à l'existence d'une cétone terpénique ayant une double liaison placée comme dans le γ -pinène, la carvopinone VI



produite à partir du nitrosopinène (64). Les travaux de Schmidt (33) ont éclairci la question et montré que cette carvopinone était en réalité du myrténal VII.

Jusqu'à présent nous avons considéré que le seul produit formé par la réaction primaire de chlorhydratation était le chlorhydrate tertiaire. En fait l'addition d'acide chlorhydrique se fait également en 2-7 en donnant du monochlorhydrate de limonène V suivant un mécanisme déjà signalé (4). Depuis, des travaux assez nombreux ont donné d'autres exemples de réaction du même type. Ainsi la fixation, en présence de peroxydes, de composés halogénés sur le nopinène conduit à des déri-

vés de ce type par addition de deux radicaux sur les carbones 7 et 8 du système à polarités conjuguées constitué par la double liaison et le pont 6-7 (5).

On sait, d'autre part, que l'acide acétique en présence d'acide benzène sulfonique se fixe également sur le pinène ou le nopinène, suivant le même type de réaction, en donnant l'acétate de terpényle (6). Dans la suite de notre travail nous donnerons encore des faits expérimentaux du même type.

Dans ce chapitre notre travail a porté principalement sur la question du γ -pinène, et par conséquent sur le chlorhydrate tertiaire. Comme nous avons obtenu également du monochlorhydrate de limonène, nous donnerons quelques indications sur ces résultats.

LA STABILITÉ DU CHLORHYDRATE TERTIAIRE

Toutes les opérations ont été effectuées à -50° environ (mélange acétone-glace carbonique). La chlorhydratation a été faite en suivant les indications de Brus (3). Ce dernier effectuait la déchlorhydratation par l'éthylate de sodium et constatait une élévation de température importante facilitant la transposition en chlorure de bornyle. Pour l'éviter, nous avons également opéré la déchlorhydratation à basse température, en ajoutant lentement l'éthylate de sodium lui-même refroidi au préalable.

Nous avons noté les remarques suivantes :

1^o Si l'on fait passer une quantité de gaz chlorhydrique légèrement supérieure à la quantité théorique, on obtient, après déchlorhydratation un pourcentage presque théorique de pinène, caractérisé par son pouvoir rotatoire et son spectre Raman.

2^o Le passage d'un important excès de gaz chlorhydrique entraîne un échauffement brusque de la solution après lequel on arrête la réaction.

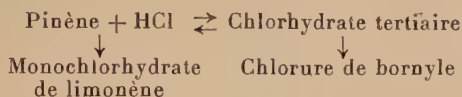
3^o Le solvant utilisé influe sur le déroulement de la réaction. Ainsi l'oxyde d'éthyle permet une plus grande absorption d'acide que l'éther de pétrole avant l'échauffement de la solution. Ceci s'explique par la formation de complexes oxonium avec l'oxyde d'éthyle.

Ces indications montrent qu'il y a à basse température un équilibre entre le pinène, HCl et le chlorhydrate tertiaire.



L'atome de chlore rattaché à un carbone tertiaire est généralement très instable et peut s'éliminer par déchlorhydratation. Il semble qu'ici cette déchlorhydratation soit extrêmement facile ce qui explique l'instabilité particulière du composé obtenu et entraîne la possibilité d'un équilibre. Dans le monochlorhydrate de limonène par exemple, la

déchlorhydratation ne peut se faire qu'à chaud en milieu aquo-alcoolique, ou encore à froid avec une base. Le chlorhydrate tertiaire peut s'éliminer de l'équilibre par la transposition bornylique irréversible. L'excès d'acide favorise cette élimination, ce que nous avons constaté. De plus le pinène lui-même peut s'éliminer par la formation de monochlorhydrate de limonène. On peut donc écrire le schéma complet :



ETUDE EXPÉRIMENTALE DES PRODUITS OBTENUS

On a distillé sur une colonne Dupont les produits obtenus dans plusieurs opérations. On a le tableau de distillation suivant :

Frac-tions	Tempé-ratures	Poids	α_J^{18}	n^{18}	d_4^{18}
1	43° (12 mm.)	33 g.	+ 41,30°	1,474	0,860
2	43	28	+ 41,50	1,474	0,862
3	43-44	35	+ 42,05	1,474	0,864
4	44	42	+ 42,05	1,475	0,861
5	44	50	+ 41,61	1,475	0,859
6	44-45	41	+ 41,67	1,476	0,861
7	45-55	13	+ 49,37	1,480	0,858
8	55-61	17	+ 58,88	1,484	0,855
9	61-65	23	+ 51,98	1,485	0,856
10	65-71	27	+ 34,38	1,487	0,889
11	71-75	40	+ 15,18	1,489	0,983
12	75	46	+ 12,77	1,489	
13	75-76	43	+ 15,07	1,489	
14	76	40	+ 17,30	1,489	

Le pinène de départ avait les constantes suivantes :

$$\alpha_J^{18} = 42^{\circ}08; \quad n^{18} = 1,475; \quad d_4^{18} = 0,862.$$

α_J^{18} rotation sur 10 cm. pour la raie jaune du mercure :

$$\lambda = 0,578 \mu.$$

La distillation a été interrompue quand le chlorure de bornyle trop abondant a commencé à obstruer le réfrigérant descendant, mais on a pu constater sa cristallisation dès la fraction 12. Nous donnons plus loin la suite du tableau de distillation.

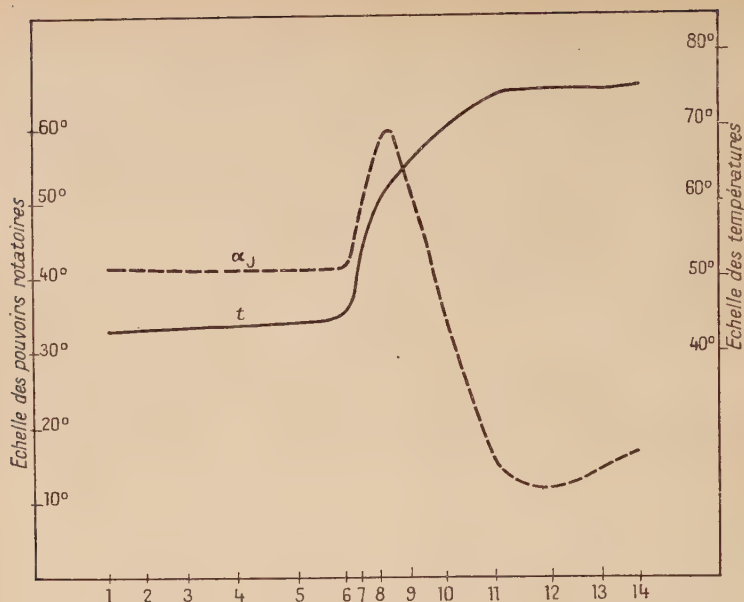


Fig. 1.

ÉTUDE DES CARBURES

La méthode utilisée pour l'étude des carbures a été principalement la méthode spectroscopique (Raman). D'après les travaux d'Aschan et d'après ceux de Brus, la partie intéressante de la courbe de distillation, où l'on devait trouver le γ -pinène, était comprise entre les fractions 5 et 8. Elles comprennent en effet le maximum de pouvoir rotatoire pour la fraction 8, maximum correspondant à la présence de limonène partiellement racémisé (VIII).

Fraction 5. — Le spectre Raman de la fraction 5 est identique à celui du pinène donné par Daure (7). Indiquons néanmoins la raie 1631 de très faible intensité qui se retrouve renforcée dans la fraction suivante.

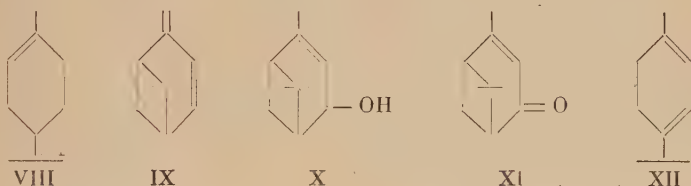
Fraction 6. — Le spectre Raman est encore celui du pinène. On reconnaît trois raies supplémentaires : 496 (1), 1143 (1) et 1631 (2). Les chiffres entre parenthèses indiquent l'intensité relative. La raie de double liaison du pinène en 1664 a une intensité relative 8.

Les trois raies indiquent la présence de verbénène IX (8). Pour le caractériser, nous avons hydrogéné la fraction 6 au nickel de Raney

pour transformer le verbénène en pinène. Dans le spectre Raman de la fraction 6 hydrogénée, on a noté la disparition complète des trois raies indiquées.

On peut se demander d'où provient ce carbure. Il est vraisemblable qu'il résulte de l'oxydation du pinène avant la réaction. En effet par oxydation à l'air, le pinène fournit du verbénol (X) et de la verbénone (XI). Le verbénol s'est transformé en chlorure de verbényle puis la déchlorhydratation a donné du verbénène

Fraction 7. — Le spectre indique une grande proportion de pinène. On retrouve les raies du verbénène. Enfin des raies du limonène indiquent une proportion notable de ce carbure, une raie 1613 se retrouvera dans la fraction 8 (α -terpinène).



Fraction 8. — Le spectre Raman indique un mélange de limonène et de α -terpinène (XII).

En résumé l'analyse spectroscopique des carbures indique la présence de pinène, de limonène et d' α -terpinène. Le verbénène existant dans le mélange était dû vraisemblablement aux impuretés du pinène utilisé. Il n'existait donc pas de γ -pinène dans le mélange des carbures étudié. Les auteurs avaient donc confondu un mélange de carbures avec un carbure pur. Indiquons que le γ -pinène aurait une raie de double liaison tertiaire vers 1680.

LES FRACTIONS CHLORÉES

Nous avons poursuivi la distillation des produits de la réaction de chlorhydratation du pinène en faisant passer un courant d'eau chaude dans le réfrigérant descendant afin d'éviter son obstruction par la cristallisation du chlorure de bornyle. Ce tableau complète celui que nous avons donné plus haut. Les rotations et indices de réfractions indiqués sont ceux des fractions après essorage des cristaux de chlorure de bornyle.

Frac- tions	Tempé- ratures	Poids	Poids du liquide seul	α_D^{18}	n_D^{18}
15	84° (12 mm.)	45 g.	32 g.	+ 32,82°	1,484
16	84-85	34	26	+ 33,43	1,485
17	85	53	38	+ 33,92	1,485
18	86	51	47	+ 36,52	1,485
19	86-87	47	36	+ 35,53	1,485
20	87	48	42	+ 38,05	1,485
21	87-88	41	36	+ 38,06	1,485
22	88-89	45	40	+ 39,18	1,488
23	89-90	63		+ 40,93	1,488
24	90-91	44		+ 42,45	1,488
25	91-92	36		+ 43,83	1,488
26	92-93	37		+ 44,68	1,488
27	93-94	39		+ 47,70	1,488
28	94-96	35		+ 50,17	1,488
29	96-97	28		+ 52,88	1,488
30	97-99	28		+ 54,42	1,488
31	99-101	46		+ 50,93	1,488
32	101-110	17		+ 24,08	1,488
33	110-115	15		+ 5,85	1,489
34	115	41			

La fraction 34 a cristallisé. C'est le dichlorhydrate de dipentène.

La courbe de distillation n'a pas d'intérêt nouveau, du fait des nombreux travaux sur la question (voir, en particulier, la thèse de Brus : Étude du chlorhydrate liquide industriel). Nous avons pourtant étudié les spectres Raman de différentes fractions.

Fraction 30. — La fraction 30 accuse le pouvoir rotatoire le plus élevé. D'après les travaux de Braun et Werner (10) on peut la considérer comme la plus riche en monochlorhydrate de limonène V. En effet, ces auteurs, contrairement aux observations précédemment faites, ont obtenu un monochlorhydrate de pouvoir rotatoire $(\alpha)_D = + 75^\circ$. Depuis, Tatibouet (11) a trouvé des valeurs encore plus fortes.

Anal. ($C_{10}H_{17}Cl$) : Théorie o/o : C, 69,6 ; H, 9,85 ; Cl, 20,57. — Obtenus : C, 68,53 ; H, 9,82 ; Cl, 21,23.

L'analyse indique un mélange à :

95 o/o de monochlorhydrate et 5 o/o de dichlorhydrate.

Le spectre Raman est identique à celui d'un monochlorhydrate de synthèse.

(268) (2) ; 360 (5) ; 389 (2) ; 404 (2) ; 433 (2) ; 485 (1) ; 570 (7) ; 605 (4) ; 659 (3) ; 672 (3) ; 704 (1) ; 764 (10) ; 790 (2) ; 805 (2) ;

869 (1); 923 (1); 1030 (3); 1052 (1); 1087 (2); 1121 (4); 1150 (1); 1229 (1); 1262 (1); 1303-1321 bande (3); 1345 (1); 1372 (4); 1435-1468 (b 10); 1679 (8).

Fraction 17. — La fraction 17 correspond à un mélange de monochlorhydrate de limonène et de chlorure de bornyle. En effet ce dernier cristallise encore après une première filtration. Dans le spectre Raman de cette fraction on retrouve les raies du monochlorhydrate de limonène avec, en particulier, la raie 1679 (double liaison) d'intensité 4. On a également une raie 1649 (1) qui est la raie de la double liaison extérieure du limonène, et une raie 1611 (2) de l' α -terpinène. Dans les raies du spectre de la fraction 17 on supprime celles qui correspondent à ces trois composés dans la mesure où les rapports des intensités relatives le permettent. En procédant ainsi par élimination on obtient avec une bonne certitude le spectre du chlorure de bornyle :

276 (5); 341 (1); 414 (3); 505 (1); 528 (1); 588 (6); 646 (10); 697 (5); 733 (2); 794 (2); 832 (2); 861 (2); 903-927 b(4); 934-958 b(4); 981 (3); 997 (1); 1077 (3); 1104 (3); 1143 (1); 1160 (1); 1194 (2); 1223 (2); 1248 (1); 1268-1280 b(3); 1294-1313 b(3); 1393 (2); 1430-1485 b(10).

Bien entendu la probabilité d'erreur est beaucoup moins grande pour les raies fortes que pour les raies faibles ou pour les bandes.

L'ouverture du pont du pinène.

Nous avons été amenés à étudier les conditions d'ouverture du pont 6-7 du pinène, en vue de réaction analogue sur l'acétate de myrtényle.

Kharash et Reynolds (12) ont publié un travail où ils ont étudié les conditions de la formation d'esters bornyliques à partir de pinène. Ils ont tracé la courbe du rendement de l'estérification en fonction de la constante d'acidité des acides organiques utilisés. Ils ont remarqué que l'estérification est empêchée par la formiamide ou de l'acétamide. Ces deux amides empêchent la transposition du pinène en camphène. Dans ces conditions, par chauffage prolongé avec un acide organique et de la formiamide la pinène donnait, selon ces auteurs, du limonène ($\alpha = 67^\circ$ sur 20 cm. Eb = 170° - 180°). Nous avons repris ces expériences et étudié les produits obtenus au moyen du spectre Raman.

Nous avons chauffé à 140° pendant 40 heures le mélange suivant : pinène 136 g., acide monochloracétique 47 g., formiamide 18 g. Nous avons distillé le produit de la réaction et noté les température d'ébullition et les rotations sur 20 cm. (pour la raie jaune de mercure).

Les constantes du pinène de départ étaient les suivantes :

$$\alpha_D = -41.83; \quad n_D^{18} = 1.474; \quad d_4^{18} = 0.864.$$

Fractions	Températures	α_D^{18}
1	60-62° (13 mm.)	— 3,06°
2	62-63	— 2,80
3	63-64	— 2,74
4	64-66	— 2,70
5	66-67	— 3,12
6	67-69	— 3,16
7	69-70,5	— 5,75
8	70,5-75	— 10,46

ETUDE SPECTROSCOPIQUE

Au spectre Raman, on constate une grande analogie avec les spectres obtenus par G. Dupont et R. Gachard (13) pour les carbures de l'isomérisation sulfurique du pinène. Nous garderons les notations de ces auteurs pour des raies de carbures inconnus.

Fraction 3. — Le spectre Raman indique la présence de terpènes α (I) et γ (II). Une raie 1660 indique la présence de camphène III. Enfin on constate l'existence d'une raie en 1700, qui se retrouve dans les carbures de l'isomérisation sulfurique (corps noté T par Dupont et Gachard).

Fraction 8. — Le spectre Raman indique la présence des mêmes constituants que dans la fraction 3 à l'exception du camphène qui ne s'y trouve plus.

Cette étude spectroscopique n'est pas suffisante pour épuiser la question. Il faudrait la compléter par une étude chimique. Il nous a semblé néanmoins que, étant donné ces données spectroscopiques, il était inutile de poursuivre puisque des résultats très semblables ont été obtenus dans d'autres expériences analogues.



CONCLUSION

Nos résultats diffèrent de ceux indiqués par Kharasch puisque les pouvoirs rotatoires sont différents. Kharasch obtient une rotation de 67° sur 20 cm., la rotation maximum donnée par nous est de 1046 sur 20 cm. également. Il est possible que le produit de Kharasch contienne encore une certaine proportion de pinène.

Il est possible également que les acides différents isomérisent dans des proportions différentes le limonène (IV) primitivement formé. En effet les acides isomérisent le limonène en terpinolène (V) puis en terpinènes α et γ . Ces trois derniers carbures sont inactifs et leur formation explique la diminution du pouvoir rotatoire ; suivant l'isomérisation plus ou moins grande du limonène, les pouvoirs rotatoires seront plus ou moins grands.

La proportion de limonène isomérisé dépend de la constante d'acidité de l'acide utilisé. Nous avons utilisé l'acide monochloracétique de constante d'acidité $K = 15,2 \cdot 10^{-4}$ à 25° . Kharasch utilisait l'acide benzoïque de constante d'acidité $K = 0,58 \cdot 10^{-4}$ à 25° . L'acide monochloracétique étant plus fort que l'acide benzoïque, il isomérisé plus le limonène ce qui explique le pouvoir rotatoire plus bas observé par nous. Mais le mélange de carbures obtenu par Kharasch ne contient pas une forte proportion de limonène, puisque le limonène actif a un pouvoir rotatoire d'environ 120° (sur 10 cm.).

CHAPITRE II

LES DÉRIVÉS CHLORÉS DU PINÈNE

On sait que par addition du chlore à basse température, Aschan (45) et Brus (3) ont obtenu principalement du chlorure de bornyle (I) et du chlorure de tricyclène (II).



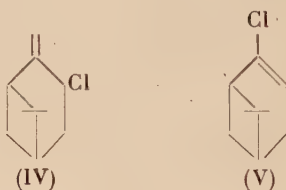
On peut supposer que par addition d'une molécule de chlore sur une molécule de pinène on ait le composé (III) par simple fixation sur la double liaison. Le dichloropinane formé possède, comme le chlorhydrate tertiaire de pinène, un atome de chlore fixé

sur le carbone tertiaire 1 qui peut par conséquent s'éliminer très facilement en donnant une molécule d'acide chlorhydrique. Ce dichloropinane peut, tout comme le chlorhydrate tertiaire de pinène se transformer de deux manières différentes.

La première transformation possible est la transposition bornylique. Le 1-2 dichloropinane (III) donne le chlorure de tricyclène (II) ou 2-6 dichlorocamphane.

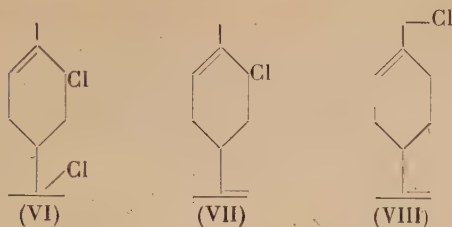
La deuxième transformation possible est la déchlorhydratation qui donne des dérivés chlorés éthyléniques. L'acide chlorhydrique libéré peut soit se fixer de nouveau sur le dérivé chloré éthylénique, soit se fixer sur une molécule de pinène et donner du chlorure de bornyle.

Il était intéressant d'étudier les composés éthyléniques formés dans les opérations successives de chloruration et de déchlorhydratation à basse température. Pendant le cours de nos essais, D. Tischenko et B. Matveev (46) ont publié un travail conduit dans le même esprit que le nôtre, travail qui leur a donné par déchlorhydratation au moyen de bicarbonate de sodium, un mélange de chlorure de pinocarvyle (IV) et de chlorure de myrtényle (V).



Le chlorure de pinocarvyle est le produit primaire de la déchlorhydratation du dichloropinane (III). Par distillation sous un vide de 12 mm. de mercure, le chlorure de pinocarvyle subit une transposition allylique et donne le chlorure de myrtényle (V). Nos recherches par chloruration à basse température et déchlorhydratation (à basse température également) avec la potasse alcoolique ont confirmé ces résultats. Nous donnerons quelques résultats complémentaires.

Nous n'avons jusqu'ici envisagé que l'addition du chlore sur la double liaison 1-2 du pinène. Il était intéressant de voir si le chlore ne s'additionnait pas également en 2-7 d'après le mécanisme signalé au chapitre précédent. Une fixation de deux atomes de chlore suivant ce processus devait conduire au dérivé (VI), puis par perte de ClH au dérivé monochloré (VII) dont nous avons cherché à mettre l'existence en évidence dans le produit déchlorhydraté à basse température.

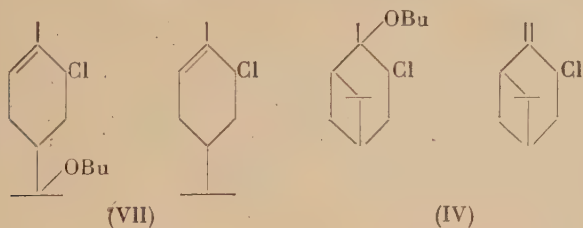


L'expérience a confirmé ces prévisions, puisque en plus des chloropinènes (IV) et (V) nous avons obtenu également le chlorure de carvyle (VII), dans une proportion de 25 o/o des composés en $C_{10}H_{15}Cl$ formés.

L'ACTION DE L'HYPOCHLORITE DE TERTIOBUTYLE SUR LE PINÈNE

D'après les travaux de Ritter et Ginsburg (47), l'action de l'hypochlorite de tertiobutyle sur le pinène et celle du chlore donnent des résultats comparables. Ces auteurs ont obtenu, en effet, dans l'action de l'hypochlorite de tertiobutyle deux dérivés chlorés A et B.

Le dérivé B est le chlorure de carvyle (VII) obtenu par fixation en 2-7 du réactif et départ d'une molécule d'alcool tertiobutylique.



Pour l'autre dérivé chloré A, les auteurs ne sont pas arrivés à une conclusion définitive et donnent sous réserves, la structure du chlorure de périllyle (VIII).

Les résultats de Tischenko et Matveev, et les dérivés cristallisés obtenus par Ritter et Ginsburg montrent que ce dérivé A est l'éther chlorhydrique soit du myrténol soit du pinocarvéol.

En effet Ritter et Ginsburg ont saponifié le dérivé A. L'oxydation de l'alcool correspondant a donné une aldéhyde. Les dérivés cristallisés de cette aldéhyde ont des points de fusion en accord assez bon avec ceux du myrténal. On sait que la suite d'opérations indiquées sur le chlorure de pinocarvyle ou le chlorure de myrtényle conduit dans les deux cas au myrténal d'où les deux structures possibles pour le dérivé A.

Avant de donner les points de fusion indiqués par Ritter et Ginsburg indiquons que les seuls dérivés cristallisés de l'aldéhyde périllyque sont obtenus pour une aldéhyde très active $(\alpha)_D = -146^\circ$ et $(\alpha)_D = +137^\circ$. La comparaison de l'aldéhyde obtenue par Ritter et Ginsburg avec l'aldéhyde périllyque est donc difficile.

La fraction A a les constantes physiques suivantes :

Eb (12 mm.) = 90° ; $d^{20} = 1,016$; $n_D^{20} = 1,5048$; $(\alpha)_D^{20} = -36,7$.

La saponification donne un alcool dextrogyre $(\alpha)_D^{20} = +12,4$.

L'oxydation chromique donne une aldéhyde $(\alpha)_D^{20} = +9,2$.

Le myrténal obtenu à partir de pinène très actif (α supérieur à 45°) a un pouvoir rotatoire $(\alpha)_D = -17^\circ$.

Le myrténal obtenu par Ritter et Ginsburg est donc fortement racémisé comme le pinène utilisé $(\alpha_D) = +23,7$.

Oxime : F = 96° ; *d*-myrténal : F = $70,5-71,5^\circ$; *dl*-myrténal : F = 101° ,

Semicarbazone : F = $208,0-209^\circ$; *d*-myrténal : F = 217° et 225° ; *dl*-myrténal : F = $200,3$.

2-4-dinitrophénylhydrazone : F = $216,0-217^\circ$,

en accord avec le dérivé obtenu par nous avec le myrténal actif (voir plus loin).

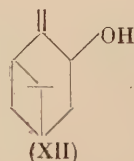
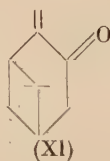
Acide : F = 62° ; acide *d*-myrténique : F = $52,0-54^\circ$.

Il y a des écarts appréciables dus à la racémisation.

D'après les résultats obtenus le dérivé chloré A peut donc être du chlorure de pinocarvyle ou du chlorure de myrtényle. L'inversion de signe du pouvoir rotatoire du dérivé A par rapport au pinène initial prouve que l'on a du chlorure de pinocarvyle. Nous allons donner des résultats analogues sur l'activité optique dans la série du pinène.

LES INVERSIONS DE SIGNE DU POUVOIR ROTATOIRE DANS LA SÉRIE DU PINÈNE

Par chloruration du pinane lévogyre, Bonnet (49) obtient le 2-chloropinane (IX) $\alpha_D = +8,5$.



Dans l'oxydation du pinène par l'anhydride sélénieux Zacha-

rewycz (41) obtient une fraction de carbures où il peut caractériser le verbénène (X).

En partant de pinène lévogyre de l'essence de Bordeaux, on obtient un verbénène $(\alpha)_D^{20} = + 20^{\circ}20$.

Par hydrogénation, ce verbénène dextrogyre donne des carbures lévogyres (mélange de pinène, nopinène et pinane).

L'oxydation du nopinène $\alpha_D = - 20^{\circ}$ (environ) par l'anhydride sélénieux fournit à Stallcup et Hawkins (50) la pinocarvone (XI) dextrogyre $(\alpha)_D = + 63^{\circ}$.

Dans d'autres conditions, l'anhydride sélénieux sur le nopinène lévogyre donne un pinocarvéol (XII) $(\alpha)_D = + 67^{\circ}48$ (51).

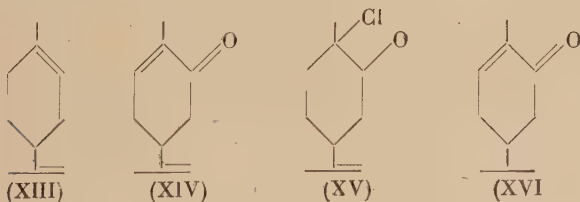
Enfin la réduction de la pinocarvone $\alpha_D = - 59^{\circ}$ par l'isopropylate d'aluminium donne un pinocarvéol F $= 50^{\circ}-51^{\circ}$, $(\alpha)_D = + 50^{\circ}20$ (alcool) (52). Schmidt estime que ce pinocarvéol est la forme cis. Le pinocarvéol obtenu par oxydation du nopinène serait la forme trans, ce qui pouvait être attendu d'après des considérations d'empêchement stérique dû aux méthyles géminés.

Indiquons enfin que le pinocarvéol et la pinocarvone lévogyres donnent respectivement par isomérisation (isopropylate d'aluminium) et réduction des pinocamphones dextrogyres (52) et (53).

De ces exemples il ressort très nettement que l'inversion optique est générale dans le cas d'une substitution sur le carbone 2 du pinène. Il y a exception pour la forme cis du pinocarvéol, ainsi que pour les pinocamphones.

On connaît des exemples analogues d'inversion de signe du pouvoir rotatoire dans la série du limonène. Nous allons en donner un bref aperçu.

Le limonène (XIII) donne la carvone (XIV) par l'intermédiaire du nitrosochlorure de limonène (XV).



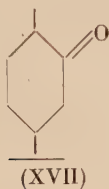
La carvone ainsi obtenue a un pouvoir rotatoire de signe inversé par rapport au limonène initial.

On constate le même phénomène dans l'hydrogénation de la carvone (56) $\alpha_D = + 62^{\circ}4$, qui donne une carvotanacétone (XVI) de pouvoir rotatoire très peu différent, puis une carvomenthone (XVII) $(\alpha)_D = - 27^{\circ}$.

L'hydrogénation d'une *d*-carvone par la poudre de zinc et l'acide

acétique fournit de même à Wallach et Schrader (58) une *l*-dihydrocarvone (XVIII) $(\alpha)_D = -17.7$.

Ces inversions de l'activité optique donnent une analogie intéressante avec la série du pinène. Mais dans le cas du limonène une explication simple peut être donnée.



Dans le limonène l'activité optique du carbone 4 s'explique par la dissymétrie entre les branches 4 3 2 1 et 4 5 6 1 du cycle. Le nitrosochlorure de limonène a le même signe que le limonène puisque la dissymétrie porte sur la même branche. La déchlorhydratation crée une double liaison sur l'autre branche du cycle. La nouvelle dissymétrie change le signe de l'activité optique du nitrosolimonène et de la carvone par rapport au nitrosochlorure.

Par contre l'hydrogénation de la carvone supprimant cette double liaison, l'activité de la carvomenthone formée est encore inversée et reprend le signe du limonène initial.

Dans le cas du pinène les phénomènes sont plus complexes à cause des deux carbones asymétriques 4 et 6. On ne voit pas immédiatement, par exemple, pourquoi le passage du nopinène à la pinocarvone entraîne un changement de signe.

Les inversions optiques dans la série du pinène peuvent être néanmoins d'une très grande utilité dans certaines recherches. Nous allons voir, par exemple, que les signes du pouvoir rotatoire permettent le choix entre les structures des chlorures de pinocarvyle et de myrtényle.

Signalons enfin que les activités optiques des alcools *cis* et *trans* sont très différentes pour d'autres cas que les pinocarvéols. On peut citer entre autres les carvéols *cis* $(\alpha)_D^{25} = +23.9$ et *trans* $(\alpha)_D = +21.3^\circ$ obtenus par Johnston et Read (57) dans la séparation du carvéol brut, résultat de la réduction de la carvone par l'isopropylate d'aluminium.

LE CHLORURE DE PINOCARVYLE

Grâce à ces données sur l'activité optique dans la série du pinène nous allons pouvoir conclure sur la structure du dérivé chloré A de Ritter et Ginsburg.

Remarquons d'abord que le passage du pinène au chlorure de myrtényle ne donne pas d'inversion de signe du pouvoir rotatoire. Le pinène $(\alpha)_D = -45^{\circ}50$ oxydé par l'anhydride sélénieux donne un myrténol $(\alpha)_D = -42^{\circ}73$. Par action du pentachlorure de phosphore, ce myrténol donne le chlorure de myrtényle (V) $(\alpha)_D = -29^{\circ}2$ (41). Puisque le dérivé chloré A obtenu par Ritter et Ginsburg a un pouvoir rotatoire $(\alpha)_D^{20} = -36^{\circ}7$, de signe inverse du pinène initial on peut en déduire que sa structure est bien celle du chlorure de pinocarvyle. Il est même vraisemblable qu'il s'agit du dérivé trans, ce qui est prévisible à cause de l'empêchement stérique.

En partant de pinène plus actif, nous avons obtenu un chlorure de pinocarvyle $\alpha_J = -52^{\circ}56$.

Partie expérimentale.

Les opérations ont été effectuées par le passage d'un lent courant de chlore dans le mélange refroidi à -50° de 200 g. de pinène $(\alpha)_D = +46^{\circ}28$ et de 300 g. d'oxyde d'éthyle anhydre, mélange soumis à une agitation énergique. Après arrêt du passage du chlore on a ajouté goutte à goutte une solution préalablement refroidie de potasse dans l'alcool méthylique. Une distillation portant sur les fractions déjà distillées de plusieurs opérations précédentes a donné les résultats suivants :

Frac-tions	Tempé-ratures	Poids	α_J^{18}	n_D^{18}	d_4^{18}
1	50-62° (12 mm.)	13 g.	+ 33,24°	1,474	0,888
2	62-67	12	29,88	1,474	0,884
3	67-76	13	26,88	1,479	0,889
4	76-81	13	21,44	1,483	0,935
5	81-84	13	16,76	1,487	0,958
6	84-85	15	15,12	1,487	0,970
7	85-86	14	16,76	1,487	0,986
8	86-87	15	16,84	1,488	0,986
9	87-88	16	16,44	1,490	0,978
10	88-90	15	17,12	1,490	0,988
11	90-90,5	17	19	1,491	1,002
12	90,5-91	16	19,84	1,491	1,006
13	91-91,5	13	20,28	1,491	1,005
14	91,5-92,5	15	21	1,493	1,005
15	92,5-94	16	21,64	1,493	1,004
16	94-95	16	22,52	1,493	1,003
17	95-97	15	23,52	1,495	1,002
18	97-100	14	24,64	1,495	1,011
19	100-105	14	22,20	1,497	1,017

			Proportion de dérivé chloré
<i>Anal.</i> :	Fraction 6.	Cl : 13,60 o/o	65 o/o
	» 11.	Cl : 17,90 »	86 »
	» 16.	Cl : 17,94 »	86 »
(C ₁₀ H ₁₅ Cl, Cl : 20,8 o/o).			

Les premières fractions contiennent une très forte proportion de carbures. D'après les analyses et les points d'ébullition, la proportion de dérivé chloré est importante à partir de la fraction 5.

On peut considérer que le chlorure de carvyle apparaît à partir de la fraction 17. La recherche du chlorure de myrtényle a donc été faite principalement dans les fractions 14, 15 et 16. Il faut remarquer que les pouvoirs rotatoires n'indiquent pas la présence de chlorure de pinocarvyle en quantité notable. Les deux distillations successives ont transposé celui-ci en chlorure de myrtényle. Nous n'avons pas fait de dérivés caractéristiques, les travaux de Tischenko et Matveev ayant établi les faits expérimentaux. Notre étude a donc largement utilisé la méthode spectroscopique.

Indices de saponification. — Fraction 6 : 22,3 o/o saponifiable ; 11 : 48,9 o/o ; 15 : 69 o/o ; 16 : 66 o/o ; 18 : 84 o/o.

La différence entre les résultats des analyses et les indices de saponification indique la présence de composés chlorés non saponifiables. Il s'agit probablement de chlorure de bornyle.

Le chlorure de myrtényle. — Nous avons établi le spectre Raman d'un chlorure de myrtényle de synthèse. L'action du pentachlorure de phosphore sur un myrténol préparé par action de l'anhydride sélénieux sur le pinène nous a donné le chlorure de myrtényle.

Spectre Raman : 145 (2) ; 221 (2) ; 260 (5) ; 312 (2) ; 337 (4) ; 466 (2) ; 489 (2) ; 608 (1) ; 633 (5) ; 679 (3) ; 702 (9) ; 731 (2) ; 775 (2) ; 802 (3) ; 839 (4) ; 890 (1) ; 913 (1) ; 937-959 b(3) ; 981 (1) ; 998 (1) ; 1045 (3) ; 1058 (1) ; 1085 (3) ; 1114 (2) ; 1126 (2) ; 1146 (4) ; 1166-1185 b(5) ; 1203-1220 b(3) ; 1243-1270 b(4) ; 1305 (2) ; 1427-1470 b(8) ; 1653 (10).

Fraction 16. — Le spectre Raman de la fraction 16 est identique au spectre Raman du chlorure de myrtényle de synthèse.

Fraction 15. — La fraction 15 a été hydrogénée au platine d'Adams. Dans le spectre Raman de cette fraction hydrogénée on reconnaît des raies du 8-chloropinane de Bonnet (49) et du chlorure de bornyle (voir plus haut).

Fraction 14. — La fraction 14 a été saponifiée à la potasse méthylique (2 N). On obtient un alcool qui a été distillé. Son spectre Raman montre principalement les raies du myrténol. On reconnaît

également des raies du verbénène (1630), du cymène (1614) et du chlorure de bornyle (358, 587, 643, 697).

Le chlorure de carvyle. — Nous avons préparé un chlorure de carvyle de synthèse pour déterminer son spectre Raman.

La carvone a été réduite en carvéol par l'isopropylate d'aluminium suivant la technique de Doeuvre (54).

L'action du pentachlorure de phosphore sur le carvéol donne du chlorure de carvyle. La fraction de cœur de la distillation a les constantes :

$$\text{Eb (12 mm.)} = 100^{\circ}\text{--}102^{\circ}; \quad \alpha_D = + 8^{\circ}50.$$

Anal. $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{Cl}$: Théorie o/o : C, 69,55 ; H, 8,71 ; Cl, 20,81. — Obtenus : C, 69,50 ; H, 8,93 ; Cl, 20,51.

Spectre Raman (Pose de 48 heures. Double de la pose normale) : 285 (2) ; 314 (2) ; 396 (1) ; 431 (1) ; 490 (10) ; 521 (1) ; 641 (7) ; 682 (10) ; 708 (4) ; 777 (6) ; 805 (1) ; 893 (2) ; 924 (5) ; 1020 (1) ; 1046 (2) ; 1116 (2) ; 1166 (2) ; 1210 (2) ; 1234 (2) ; 1310 (3) ; 1370 (3) ; 1385 (3) ; 1407 (2) ; 1428-1457 *b*(7) ; 1651 (7) ; 1673 (9).

Après une pose de 48 heures la fraction 18 donne un spectre où l'on retrouve les raies principales du chlorure de carvyle et également quelques raies du chlorure de myrtényle.

Dérivés caractéristiques. — La fraction 18 est saponifiée à la potasse alcoolique. On reprend par l'eau. L'alcool est extrait à l'éther puis distillé. On l'oxyde au moyen de l'anhydride chromique.

On obtient une cétone (carvone) de constantes :

$$\text{Eb (12 mm.)} = 103^{\circ}; \quad n_D^{18} = 1,494; \quad d_4^{18} = 0,968.$$

Dinitro-2-4-phénylhydrazone, $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}_4\text{N}_4$. — Après trois cristallisations (acétone-alcool) $F = 162^{\circ}\text{--}163^{\circ}$.

Anal. : Théorie o/o : N, 16,95. — Obtenu : N, 16,89-16,99.

Le point de fusion du dérivé correspondant de la *d*-carvone est $F = 189^{\circ}$ (Allen (65)). Nous verrons plus loin pour la carvone inactive $F = 185^{\circ}\text{--}186^{\circ}$. L'abaissement du point de fusion de notre produit est dû à sa forte racémisation.

Réduction de la fraction 18. — Une partie de la fraction 18 est réduite par le sodium et l'alcool suivant la technique de Semmler et Bartelt (55).

Après extraction et distillation on obtient une fraction Eb (12 mm.) = $65^{\circ}\text{--}70^{\circ}$.

Le spectre Raman de ce produit permet de l'identifier parfaitement avec du limonène presque pur. On reconnaît les deux raies fortes du

cymène (1212 et 1612). Leur intensité relative très faible indique une faible proportion de ce carbure.

Proportion en chlorure de carvyle. — En tenant compte des analyses, des indices de saponification et des résultats fournis par les spectres Raman, on peut évaluer grossièrement les quantités de chlorure de carvyle et de chlorure de myrtényle. En effet nous avons vu que les indices de saponification indiquent la quantité de dérivés chlorés saponifiables (chlorures de myrtényle et de carvyle). En tenant compte de l'apparition du chlorure de carvyle dans la fraction 17, on peut évaluer à :

90 g. le poids de chlorure de myrtényle,
30 g. le poids de chlorure de carvyle,
soit 75 et 25 o/o pour ces deux composés.

Le chlorure de pinocarvyle. — Nous avons réussi à obtenir, à partir de *d*-pinène, un chlorure de pinocarvyle lévogyre très actif par une opération de chloruration dans des conditions différentes de celles exposées plus haut. On faisait barboter dans un mélange refroidi à -50° de 200 g. de *d*-pinène et 300 cm³ d'éther sulfurique, le courant gazeux contenant le chlore. On obtenait ce mélange gazeux en entraînant par du gaz carbonique le chlore dissous dans du chloroforme refroidi à -50° .

A la distillation on obtient tout d'abord 122 g. de pinène n'ayant pas réagi puis les composés chlorés :

Fractions	Températures	α_D^{18}	n_D^{18}	Poids
1	80-90° (12 mm.)	— 38,24°	1,499	14 g.
2	90-97	— 52,56	1,498	13
3	97-100	— 20,12	1,497	11

Fraction 2. — $\alpha_D = -52^{\circ}56$; $\alpha_V = -61^{\circ}12$; $\alpha_B = -119^{\circ}12$; α_J pour $\lambda = 0,578 \mu$; α_V pour $\lambda = 0,546 \mu$; α_B pour $\lambda = 0,436 \mu$.

Indices de saponification : 1 : 48 o/o ; 2 : 71 o/o [en C₁₀H₁₅Cl].

CHAPITRE III

L'ACTION DE L'ACÉTATE MERCURIQUE SUR LES COMPOSÉS OLÉFINIQUES

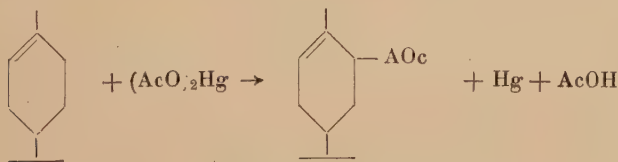
L'action de l'acétate mercurique en suspension aqueuse sur le pinène a déjà été étudiée par Henderson et Agnew (15). Ils ont ainsi obtenu du sobrérol et ont assimilé cette réaction à une oxydation. Avec

le nopinène par contre, on n'obtient que des dérivés d'addition (16). Enfin avec le camphène on obtient également un complexe insoluble (17). Depuis ces travaux on n'a pas d'indications nouvelles sur la question. L'action des sels mercuriques a été surtout orientée vers la préparation de complexes ou de dérivés mercuriques. Cependant, en 1949, Treibs et Bast (18) ont étudié l'action à chaud de l'acétate mercurique sur les cyclo-oléfines et, en particulier, sur des cyclo-oléfines terpéniques. Ils démontraient ainsi qu'après départ de mercure et d'acide acétique, on obtient les esters acétiques d'alcools α -éthyléniques. Ils donnaient de cette réaction, appelée par eux oxydation acétylante, une explication qui l'apparentait aux réactions de l'anhydride sélénieux ou du tétracétate de plomb. L'étude de la réaction sur le pinène et le nopinène nous a conduit à donner une autre explication qui, d'autre part, est plus conforme aux faits expérimentaux connus antérieurement.

En particulier, nous citerons l'action de l'acétate mercurique sur un cholestadiénol, étudiée en 1942 par Windaus, Riemann et Zühlsdorf (19). La structure du composé formé a été tout dernièrement donnée par Barton et Rosenfelder (20).

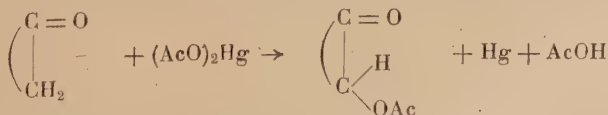
LES RÉSULTATS DE TREIBS ET BAST

Treibs et Bast ont fait réagir l'acétate mercurique sur des cyclo-oléfines et ont obtenu les esters acétiques d'alcools α -éthyléniques. Sur le carvomenthène par exemple, ils ont obtenu l'ester acétique du carvotanacétol:



Ils estiment qu'il y a eu fixation en α du groupe acétyle et départ de mercure et d'acide acétique. La réaction serait due à la mobilité de l'hydrogène en α de la double liaison.

Treibs et Bast ont montré également que la réaction avait lieu sur les cyclo-cétones. Le mécanisme de la réaction serait le même :

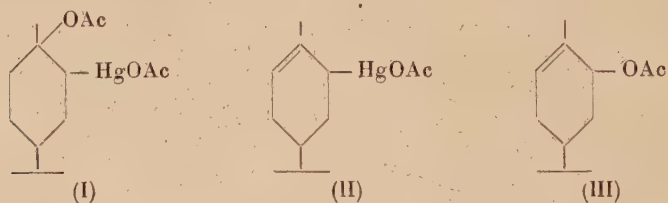


On sait aussi que la fonction cétone donne une mobilité particulière aux hydrogènes du groupe méthylénique en α . Nous avons

tenté la réaction sur le malonate d'éthyle qui s'est montré inactif malgré la mobilité très grande de son groupe méthylénique.

LE MÉCANISME PAR ADDITION INTERMÉDIAIRE

Les résultats que nous avons obtenus nous conduisent à proposer le mécanisme suivant. En prenant toujours le cas particulier du carvomenthène on aurait :

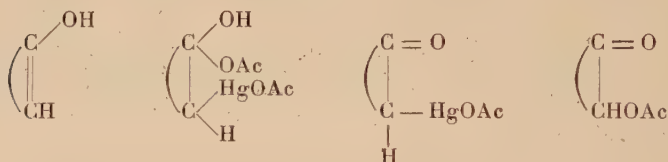


a) formation d'un composé d'addition (I) ;

b) départ d'acide acétique et formation du composé (II) ;

c) départ de mercure et obtention de l'ester acétique (III).

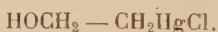
Dans le cas des cétones, la réaction se ferait sur la forme énolique.



Ceci expliquerait le résultat négatif sur le malonate d'éthyle. Dans le cas du carvomenthène les deux mécanismes proposés rendent compte de la réaction.

LES RÉACTIONS D'ADDITION DES SELS MERCURIQUES

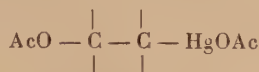
L'action des sels mercuriques sur les oléfines a donné lieu à de nombreux travaux depuis 1900 environ. On a pu constater que le mode normal d'action était l'addition, avec formation soit de complexes soit de véritables composés d'addition. Ainsi l'éthylène donne avec le chlorure mercurique le composé :



Avec le nitrate mercurique en milieu basique on aura le composé :



En 1930 Hugel et Hibou (21) aboutirent à des conclusions analogues avec l'acétate mercurique. En solution d'acide acétique glacial, ce sel donne avec les oléfines des dérivés du type :

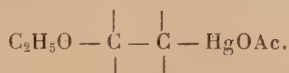


L'éthylène donne le composé :



Les sels mercuriques d'acides gras comme les acides palmitique et stéarique donnent des résultats analogues avec l'hexadécène 1, par exemple.

En solution alcoolique, l'acétate mercurique donne des dérivés :



La réaction a été étudiée sur le cyclohexène dans l'alcool méthylique (Romeyn et Wright (23)) et sur le butadiène (Johnson, Jobling et Bodermer (24)), etc.

Ces réactions montrent que le mode normal d'action des sels mercuriques sur les oléfines est bien l'addition.

LE DEUXIÈME STADE DE LA RÉACTION

Nous avons supposé que le deuxième stade de la réaction est le départ de mercure. Nous montrerons plus loin pourquoi l'ordre de succession des différents stades de la réaction ne peut être que celui-ci.

Mais ici nous devons remarquer que la nature des doubles liaisons intervient dans le rendement de la réaction.

Ainsi le carvomenthène donne à Treibs un rendement de 58 o/o en ester acétique du carvotanacétol. Par contre le cyclohexène donne l'ester acétique du cyclohexénol avec un rendement de 22 o/o. Ces rendements sont calculés par rapport au carbure initial.

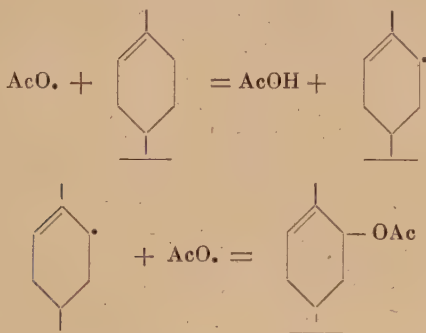
La réaction est donc facilitée par le fait que la double liaison du carvomenthène est tertiaire-secondaire. Dans le composé d'addition (1) dont nous avons supposé la formation, le radical acétyle est fixé à un carbone tertiaire en α d'un radical HgOAc . Le départ d'acide acétique est évidemment plus difficile dans le cas du cyclohexène où le radical acétyle est fixé à un carbone secondaire.

Or on sait, au contraire, que les hydrogènes en α de la double liaison du cyclohexène sont très actifs. Les rendements devraient donc

Si le départ de mercure est une réaction par radicaux libres, il y aura un phénomène très analogue et un équilibre entre des molécules à valences libres entraînera la racémisation.

On n'a pas de preuves précises en faveur de l'une ou l'autre hypothèse, Barton et Rosenfelder (20) ont admis une réaction ionique.

Indiquons que les réactions connues d'oxydation acétylante par attaque en α de la double liaison provoquent également la racémisation dans le cas du carvomenthène. Nous montrerons plus loin que la réaction du tétracétate de plomb sur le carvomenthène donne un ester inactif.

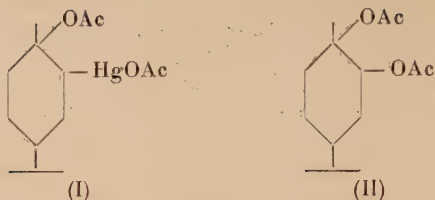


Indiquons également la réaction de l'anhydride sélénieux sur un carvomenthène (α) = + 103°5 qui fournit à Tabuteau (60) un carvotanacétol (α) = + 7°97.

L'ester acétique du carvotanacétol a encore été préparé par l'action de l'acétate de soude sur le bromocarvomenthène. On obtient ce dernier par l'addition d'une molécule de brome sur le carvomenthène (34) suivie d'une débromhydratation ou par l'action sur ce même carbure du N-succinimide bromé (61). Mais ces réactions ayant été effectuées sur un carvomenthène inactif, on n'a pas de données sur l'activité optique.

Au contraire, la préparation de la carvone à partir de limonène par l'intermédiaire du nitrosochlorure donne une cétone active (26). Cette réaction se fait par addition intermédiaire mais le groupe NO reste fixé sur le carbone secondaire et il n'y a pas de racémisation.

Nous avons supposé que le départ d'acide acétique était antérieur au départ de mercure. Dans le cas contraire il n'y aurait pas racémisation. On obtiendrait, en effet, après l'addition et formation du composé (I) le diester acétique du glycol (II). Le départ d'acide acétique donnerait l'ester acétique du carvotanacétol. Ainsi les composés (I) et (II) seraient de même signe que le carvomenthène initial, mais l'ester acétique aurait une activité optique de signe inverse.



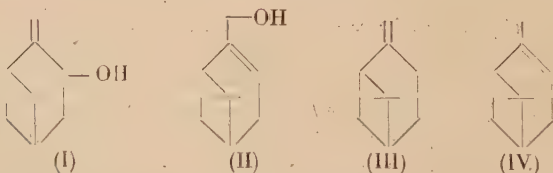
A priori le phénomène de transposition allylique rend impossible le choix entre les deux mécanismes proposés. Mais la réaction de l'acétate mercurique sur le pinène et le nopinène permet de choisir. Avant d'exposer les résultats obtenus sur ces carbures, nous donnerons un résumé des travaux prouvant la transposition allylique dans cette série.

LA TRANSPOSITION ALLYLIQUE PINOCARVÉOL-MYRTÉNOL

Avant de passer à l'étude de la stabilité comparée des deux alcools, il faut remarquer, en ce qui concerne le nopinène et le pinène, que ce dernier carbure représente la forme stable. Le nopinène s'isomérisse sous l'action des acides organiques secs à chaud. Par action de l'acide benzoïque sur le nopinène, Delépine (27) obtient du pinène mélangé à des esters. Austerweil (28) obtient cette transformation par l'action prolongée de la colophane à 160° ou de l'acide stéarique à 145°.

La transformation inverse étant impossible dans les mêmes conditions, on en déduit que la forme stable est celle du pinène, c'est-à-dire l'isomère à liaison intracyclique ce qui est général. D'autre part Dupont et Dulou (29) ont montré, à l'aide de mesures physiques, que l'énergie interne du pinène est inférieure à celle du nopinène, ce qui est une condition générale de stabilité.

Le pinocarvéol (I) et le myrténol (II) ont leur double liaison dis-



posée respectivement comme le nopinène (III) et le pinène (IV). La même question de stabilité se pose ici. La forme stable est celle qui correspond au myrténol. Ceci est conforme aux lois générales. Ainsi de la même façon, l'alcool cinnamique $C_6H_5 - CH = CH - CH_2OH$ est plus stable que l'alcool phénylallylique secondaire C_6H_5

— $\text{CHOH} - \text{CH} = \text{CH}_2$ qui peut se transformer aisément en donnant le premier.

Ainsi la différence de stabilité est particulièrement nette sur les éthers chlorhydriques du pinocarvéol et du myrténol. Nous avons vu, au chapitre précédent, que sous vide de 12 mm. et à la température de 100° le chlorure de pinocarvyle se transposait en chlorure de myrtényle. La forme stable est donc celle du myrténol ce qui est encore prouvé par d'autres faits expérimentaux.

L'oxydation du pinène en milieu alcoolique par l'anhydride sélénieux donne un mélange de myrténal et de myrténol (Dupont, Zacharewycz et Dulou (30)). On sait qu'il y a oxydation en α de la double liaison. Par contre le même réactif conduit avec le nopinène à un mélange de pinocarvéol, pinocarvone et myrténal (31) (50) et (51).

De même l'oxydation à l'air du nopinène, en présence d'abiétate de cobalt fournit un mélange de myrténol, myrténal et pinocarvéol (Schmidt (32)). Enfin Schmidt (33) a montré que l'oxydation chromique du pinocarvéol donne non pas de la pinocarvone pure, mais un mélange de pinocarvone et de myrténal alors que la portion ayant échappé à l'oxydation contient du pinocarvéol et du myrténol. L'oxydation dans les mêmes conditions du myrténol donne du myrténal pur.

En résumé on peut dire que l'oxydation en α de la double liaison conduit avec le pinène au myrténol et au myrténal tandis qu'avec le nopinène on obtient le pinocarvéol, la pinocarvone avec du myrténol et du myrténal.

L'ACTION DE L'ACÉTATE MERCURIQUE SUR LE PINÈNE ET LE NOPINÈNE

Les résultats précédemment exposés sur la transposition allylique dans la série du pinène et du nopinène fixent le mécanisme de réaction de l'acétate mercurique. En effet on obtient, comme nous le verrons au chapitre suivant, l'acétate de myrtényle dans le cas du nopinène. Avec le pinène on obtient un mélange des esters acétiques du pinocarvéol et du myrténol.

Indiquons que les produits obtenus à partir de pinène et de nopinène actifs sont également actifs puisque la transposition allylique n'entraîne pas la symétrie des produits intermédiaires. Il y a exception pour l'ester diacétique du sobrérol comme nous le montrerons plus loin.

Ainsi l'acétate mercurique donne les résultats inverses de la réaction d'oxydation en α . On en déduit qu'il y a fixation de l'acétate mercurique et départ d'acide acétique. Comme nous l'avons dit la réaction s'apparente à l'addition sur les doubles liaisons du chlorure de nitrosyle ou des halogènes.

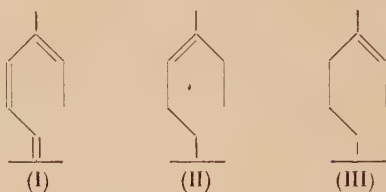
Autres faits expérimentaux.

Nous donnons ici d'autres faits expérimentaux qui constituent une preuve supplémentaire en faveur du mécanisme par addition intermédiaire.

Nous avons fait réagir l'acétate mercurique sur le tétrahydromyrcène, hydrocarbure terpénique non cyclique qui comprend une double liaison secondaire-tertiaire. Les résultats obtenus étendent donc ceux de Treibs aux oléfines non cycliques. Les résultats n'ont pas été poussés à fond car ils ne rentrent pas dans le cadre de notre étude.

L'hydrogénation de l'allo-ocimène (I) au nickel de Raney et à froid donne un mélange de deux tétrahydromyrcènes (II) et (III) (35). La forme (II) est prédominante.

Par action de l'acétate mercurique, notre mécanisme laisse prévoir 4 isomères A, B, C, D.

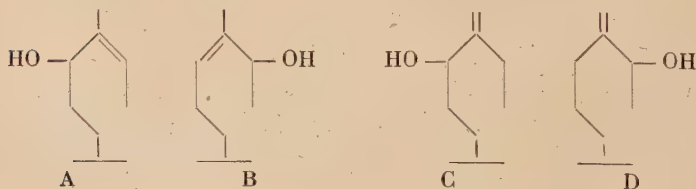


La réaction de 100 g. de tétrahydromyrcène sur 240 g. d'acétate mercurique nous donne, en plus de 55 g. de carbure récupéré, 40 g. d'un ester acétique :

$$\text{Eb (12 mm.)} = 100^{\circ}\text{--}106^{\circ}; \quad n_D^{18} = 1,141; \quad d_4^{18} = 0,896.$$

Cet ester saponifié fournit un mélange d'alcools :

$$\text{Eb (12 mm.)} = 97^{\circ}\text{--}101^{\circ}; \quad n_D^{18} = 1,452; \quad d_4^{18} = 0,865.$$



Le spectre Raman de ce mélange d'alcools donne deux raies de double liaison, l'une en 1647 cm^{-1} , l'autre en 1671 . La première correspond bien à une double liaison tertiaire-primaire (isomères C et D), la seconde à une double liaison tertiaire-secondaire (isomères A et B).

L'ozonisation du mélange des esters acétiques nous a fourni, après décomposition de l'ozonide par l'eau, une solution aqueuse contenant des groupements aldéhydiques, dont la somme est dosée au bisulfite par la méthode iodométrique de Ripper (63). Le dosage par la méthode de Ionescu-Slusanschi (36) indique un mélange à 10 o/o de formol et 90 o/o d'acétaldéhyde.

Bien entendu les résultats de l'ozonisation ne sont pas quantitatifs puisqu'une partie des deux aldéhydes a pu être oxydée, mais ils indiquent la présence d'un mélange des aldéhydes. Le formol résulte de l'ozonisation des isomères C et D, l'acétaldéhyde, de l'isomère A. L'oxydation chromique du mélange des alcools fournit du diacétyle. On l'a mis en évidence par sa dioxime (diméthylglyoxime) qui donne un précipité rouge caractéristique avec les sels de nickel. La formation de diacétyle indique la formation du composé B.

En conclusion de cette étude rapide, on peut dire que la formation des isomères C et D ne peut pas être expliquée par la théorie d'oxydation acétylante de Treibs. Au contraire le mécanisme par addition intermédiaire en rend compte.

CINÉTIQUE DE LA RÉACTION

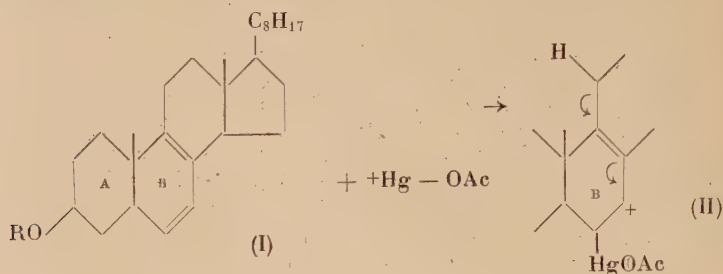
La réaction peut être de type ionique ou peut se faire par radicaux libres. Nous allons discuter de ces deux éventualités.

On sait que l'addition de l'acétate mercurique sur les doubles liaisons en milieu alcoolique est catalysée par les peroxydes (37). On sait que cette catalyse est en général spécifique pour les réactions qui font intervenir des radicaux libres. C'est donc le cas pour la réaction en milieu alcoolique. En suivant ces indications nous avons étudié l'action du peroxyde de benzoyle, de l'acide nitrique et de l'éthérate de fluorure de bore. Les résultats ont été négatifs, c'est-à-dire qu'il n'y a pas eu d'amélioration du rendement par addition de ces catalyseurs. Nous en avons déduit que, en milieu acétique glacial, la réaction était de type ionique. Nous avons donc utilisé l'acide acétique comme milieu réactionnel en présence de traces d'eau qui catalysent la réaction. Ces constatations ne sont valables que pour le premier stade de la réaction, c'est-à-dire pour l'addition de l'acétate mercurique sur la double liaison.

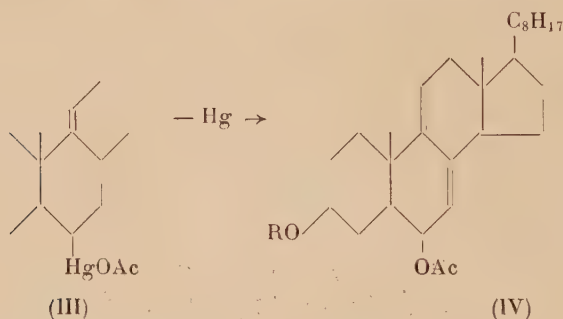
LA RÉACTION SUR UN CHOLESTADIÉNOL

En 1942, Windaus, Riemann et Zühlsdorf (19) ont fait réagir l'acétate mercurique sur le paranitrobenzoate du δ -6-8 cholestadiénol 3. Ils ont introduit dans la molécule une fonction alcool

estérifiée sans pouvoir préciser la position de cette nouvelle fonction. En 1951, Barton et Rosenfelder (20) ont précisé la structure du corps obtenu et proposé une théorie ionique de la réaction. On peut ainsi la schématiser :



Barton et Rosenfelder admettent la formation du dérivé $-\text{HgOAc}$ (III) et le départ de mercure par la chaleur. L'explication ionique de la formation du dérivé (III) ne correspond pas à la théorie



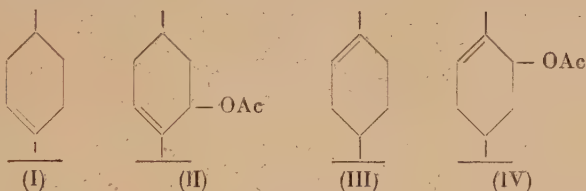
que nous avons donnée. Nous n'avons pas poussé notre étude dans le cas des doubles liaisons conjuguées, sauf dans le cas très particulier du système de polarités conjuguées du pinène. Il nous semblerait néanmoins plus logique d'admettre la fixation de l'acétate mercurique en 1-4 du système conjugué suivie d'un départ du radical acétyle fixé sur le carbone tertiaire. Quel que soit le mécanisme envisagé pour le premier stade de la réaction, les faits expérimentaux sont en contradiction avec la théorie de Treibs.

COMPARAISON AVEC LE TÉTRACÉTATE DE PLOMB

On sait que le tétracétate de plomb peut réagir de deux manières sur les oléfines. Ainsi avec le cyclohexène, il y a d'une part fixation de deux radicaux acétyles sur la double liaison, d'autre part fixation

d'un radical acétyle en α de cette double liaison. On voit que le mécanisme envisagé par Treibs est du type de cette dernière réaction.

Nous avons fait réagir le tétracétate de plomb sur le carvomenthène pour étudier le produit formé. Une étude analogue avait été faite par Ward (38) en 1938 sur plusieurs carbures terpéniques dont le dipentène. Notons également l'étude de Criege (39) en 1932 sur le menthène (I). Il obtenait l'ester acétique du menthénol (II). Sur le carvomenthène (III), il était donc logique d'attendre le carvotanacétol estérifié (IV):



L'ester obtenu avait un spectre Raman identique à celui de l'ester obtenu par l'acétate mercurique. Un point important de la réaction au tétracétate de plomb est la racémisation totale de l'ester obtenu. Ainsi dans ce cas également, il y a passage par un système symétrique. Ceci exclut l'hypothèse de la fixation de deux radicaux acétyles sur la double liaison, suivie du départ d'acide acétique. La réaction se fait uniquement par fixation en α de la double liaison. Ainsi l'acétate mercurique et le tétracétate de plomb conduisent au même résultat quand on les fait réagir sur le carvomenthène, bien que le mécanisme de réaction soit différent.

Nous avons repris la réaction du tétracétate de plomb sur le pinène. Ward avait trouvé en étudiant la réaction, d'une part le diester acétique du sobrerol inactif, d'autre part le monoester d'un alcool non identifié. L'oxydation chromique de cet alcool nous a fourni un mélange complexe dont le spectre Raman ne nous a pas fourni d'indications nettes. La préparation d'une 2-4 dinitrophénylhydrazone ne nous a pas donné de dérivé en quantité suffisante pour conclure à l'existence d'une forte proportion de corps à groupement carbonyle. Ceci confirme l'idée de Ward sur le caractère tertiaire de l'alcool obtenu. Il est possible que cet alcool soit un terpinéol.

Partie expérimentale.

RÉACTION DU TÉTRACÉTATE DE PLOMB SUR LE CARVOMENTHÈNE

En utilisant la méthode de Criege, on chauffe 100 g. de carvomenthène, 340 g. de tétracétate de plomb et la même quantité

d'acide acétique. Le chauffage est maintenu quelques heures à 80° et le mélange soumis à une agitation. On avait utilisé un carvomenthène $\alpha = + 90^{\circ}80$.

Après la distillation, on a obtenu un produit : Eb (10 mm.) = 110° ; $\alpha = 0^{\circ}$.

Indice de saponification : 284 (théorie : 286).

Spectre Raman : 748 (2) ; 779 (1) ; 824 (1) ; 860 (1) ; 910 (5) ; 952 (5) ; 1313-1334 *b*(3) ; 1426-1464 *b*(10) ; 1677 (10) ; 1734 (1).

La saponification donne un alcool qu'on a oxydé à l'anhydride chromique. La carvotanacétone obtenue a les constantes suivantes :

Eb (12 mm.) = 95°-98° ; $n^{18} = 1,473$; $d_4^{20} = 0,925$.

DÉRIVÉS CARACTÉRISTIQUES. — *Dinitro-2-4 phénylhydrazone* : F = 188°. $C_{16}H_{20}O_4N_4$.

Anal. : Théorie o/o : N, 16,86. — Obtenu : N, 16,69.

Semicarbazone : $C_{11}H_{19}ON_3$. F = 176°-177°. On indique F = 177°-179° (66).

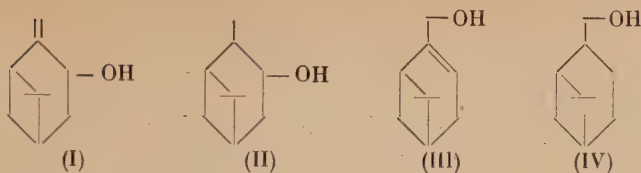
Anal. : Théorie o/o : N, 20,08. — Obtenu : N, 19,81.

CHAPITRE IV

A. — LA RÉACTION DE L'ACÉTATE MERCURIQUE SUR LE PINÈNE

Par suite de la transposition allylique pinocarvéol-myrténol exposée antérieurement, il est nécessaire de prendre certaines précautions pour mettre en évidence sans ambiguïté, les produits formés.

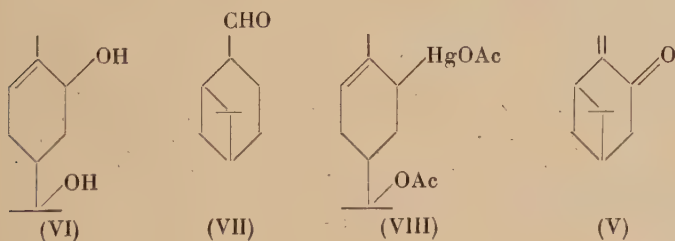
Nous avons donc hydrogéné catalytiquement les esters obtenus dans la réaction de l'acétate mercurique sur le pinène, afin de rendre la transposition impossible. Dans ces conditions, le pinocarvéol (I) donne le pinocamphéol (II) et le myrténol (III) donne le myrtanol (IV). La transposition allylique étant impossible sur les esters acétiques du pinocarvéol et du myrténol, l'hydrogénation fixe ainsi les structures. Par oxydation chromique, le pinocamphéol donne la pinocamphone (V) et le myrtanol donne le myrtanol (VII). Pour caractériser la pinocamphone, on oxyde le mélange pinocamphone-myrtanol à l'oxyde d'argent, la pinocamphone n'est pas attaquée et on peut en préparer ses dérivés caractéristiques.



Pour caractériser directement la formation d'acétate de pinocarvyle nous avons opéré, sur les esters acétiques non hydrogénés, une ozonisation qui nous a fourni du formol dont la présence caractérise bien une double liaison extérieure.

Enfin nous avons oxydé directement les alcools non hydrogénés. Nous avons ainsi caractérisé le myrténal. Cette aldéhyde peut aussi bien provenir de l'oxydation du pinocarvéol que de celle du myrténol (Schmidt).

La fraction du diester acétique nous a donné du sobrérol (VI) après saponification. Ce résultat était connu de Henderson et Agnew (15) qui ont fait réagir l'acétate mercurique en suspension aqueuse sur le pinène. Par suite du milieu réactionnel et du temps de la réaction (8 jours) ils aboutirent à la formation du sobrérol lui-même et non du diester acétique. Ils ont considéré cette réaction comme une simple oxydation, analogue à l'oxydation du pinène par l'air humide qui conduit à la verbénone et au sobrérol actif. Nos résultats, joints aux travaux sur la fixation en 1-4 du système à polarités conjuguées du pinène fournissent une autre interprétation. Concurrément avec la fixation de l'acétate mercurique sur la double liaison, il y a également



fixation en 1-4 avec formation du dérivé mercurique (VIII). Celui-ci par départ de mercure donne le diester acétique qui s'hydrolyse en milieu aqueux. Comme dans le cas du carvomenthène, on obtient un produit inactif quand on part de pinène actif. L'explication est la même, le départ de mercure donne un système non saturé du point de vue électronique, qui provoque la racémisation.

LE MODE OPÉRATOIRE

Nous avons vu que la réaction était probablement de type ionique. Nous avons donc opéré en présence de traces d'eau.

Pour cela, on utilise l'oxyde mercurique rouge et on le fait réagir avec de l'acide acétique et de l'anhydride acétique de telle sorte que l'eau formée soit absorbée exactement par l'anhydride acétique. Avec de l'anhydride à 98 o/o, il reste des traces d'eau qui n'empêchent pas l'homogénéité de la solution des carbures dans l'acide acétique. Nous avons préféré ne pas utiliser l'acétate mercurique du commerce qui contient des quantités d'eau incontrôlables.

L'acétate mercurique est préparé dans le ballon où se fera la réaction. Nous avons ajouté un gros excès d'acide acétique. Après refroidissement et prise en masse du sel, on ajoute le produit à transformer et on chauffe à reflux au bain d'huile à 150°. Suivant les cas l'acétate mercurique est absorbé plus ou moins vite. La réaction est très rapide avec le nopinène : l'acétate mercurique se dissout immédiatement à froid mais il faut chauffer à reflux pendant quelque temps pour noter l'apparition du mercure. Dans les autres cas, l'apparition de mercure se fera pendant l'absorption de l'acétate mercurique qui pourra durer quelques heures à chaud.

Les esters acétiques préparés à partir de pinène inactif. — 200 g. de pinène inactif sont traités avec l'acétate mercurique préparé à partir de 320 g. d'oxyde mercurique, et un gros excès d'acide acétique. Quand tout l'acétate mercurique a disparu, on récupère après refroidissement le mercure métallique rassemblé au fond du ballon. On a avantage à attendre le refroidissement à cause du danger d'intoxication par les vapeurs de mercure. Les pertes en mercure sont faibles et la récupération est pratiquement totale.

On élimine l'acide acétique par distillation à la pression ordinaire. Le carbure non attaqué est entraîné. On le récupère par décantation après addition d'eau.

Par distillation sous vide (12 mm.) on obtient trois fractions :

1. . . .	90°-120°	73 g.
2. . . .	120°-138°	30 g.
3. . . .	138°-165°	54 g.

Les deux premières fractions sont constituées principalement par des mono-esters acétiques. On les neutralise car elles contiennent un peu d'acide acétique libre, et on les redistille sous vide. On a le tableau suivant :

Fractions	Températures	n_D^{18}	Poids
1	96° (12 mm.)	1,486	9 g.
2	96-105	1,487	12
3	105-108	1,480	15
4	108-110	1,476	17
5	110-112	1,475	16
6	112-115	1,474	14
7	115-120	1,476	11

Les esters acétiques préparés à partir de pinène actif. — Une redistillation des monoesters préparés à partir de pinène actif (de Bordeaux) a donné le tableau suivant :

Frac-tions	Températures	Poids	α_D^{18}	n_D^{18}	d_4^{18}
1	106-110° (12 mm.)	15 g.	— 7,68°	1,485	0,956
2	110-114	15	— 17,40	1,474	0,990
3	114-115	15	— 22,20	1,471	0,995
4	115-123	15	— 19,96	1,472	0,998
5	123	10	— 11,88	1,470	1,010

A partir de 200 g. de pinène et de 320 g. d'oxyde de mercure, on récupère le mercure quantitativement.

On récupère également 55 g. de pinène, soit : 28 o/o.

On obtient environ 100 g. de monoesters, soit : 35 o/o et 60 g. de diesters, soit : 21 o/o.

Les rendements sont calculés à partir du pinène total introduit dans la réaction (200 g.).

Il reste toujours des résines au fond du ballon.

Hydrogénation des fractions centrales. — Les fractions de cœur 3, 4, 5 et 6 des esters inactifs (55 g.) ont été hydrogénées au platine d'Adams en solution alcoolique.

On constate l'absorption de 6,6 litres d'hydrogène (quantité théorique : 6,8 litres pour l'acétate de pinocarvyle ou de myrtényle).

Après saponification, on obtient un produit :

$$\text{Eb (12 mm.)} = 98^{\circ}\text{-}105^{\circ}; \quad n_D^{18} = 1,484; \quad d_4^{18} = 0,966.$$

Indice de saponification des esters hydrogénés : 282.

Indice théorique : 286 (pour $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_2$).

Oxydation des alcools. — La fraction des alcools précédents (40 g.), a été oxydée, en solution acétonique, par une solution d'acide chro-

mique dans l'acide sulfurique dilué (sans dépasser la température de $+5^{\circ}$) (62). On a obtenu 21 g. d'un produit :

$$\text{Eb (10 mm.)} = 85^{\circ}\text{--}90^{\circ}; \quad d_4^{18} = 0,937; \quad n_D^{18} = 1,470.$$

Ce produit peut contenir, avec la pinocamphone, le myrtanal. Pour l'éliminer nous avons oxydé le mélange par l'oxyde d'argent; la portion neutre a été distillée. Elle avait pour constantes :

$$\text{Eb (12 mm.)} = 85^{\circ}\text{--}87^{\circ}; \quad n_D^{18} = 1,47; \quad d_4^{18} = 0,945.$$

La même suite de réactions a été opérée sur des esters actifs. Après hydrogénation, saponification et oxydation on a obtenu la pinocamphone active de constantes :

$$\begin{aligned} \text{Eb (10 mm.)} &= 86^{\circ}\text{--}88^{\circ}; \quad d_4^{18} = 0,946; \quad n_D^{18} = 1,473; \\ \alpha_A &= -17^{\circ}24; \quad \alpha_B = -41^{\circ}08. \end{aligned}$$

La pinocamphone a été mise en évidence dans les produits précédents.

Etude spectroscopique. — Le spectre Raman indique les raies de la pinocamphone dont la raie du groupe carbonyle en 1713 (40). Il existe également une raie en 1740 d'intensité moitié de la raie 1713. C'est probablement la raie du camphre mais nous n'avons pas pu le mettre en évidence par des dérivés cristallisés.

Dérivés cristallisés. — On sait que la pinocamphone existe sous deux formes cis et trans. La préparation de la pinocamphone par hydrogénation du pinocarvéol ou de ses dérivés peut donner les deux formes suivant les conditions expérimentales. Ainsi, l'hydrogénation en milieu acide donne, en général, la forme cis, et en milieu basique elle donne, en général, la forme trans. Le milieu alcoolique donne la forme trans comme le milieu basique. Le pinocarvéol donnera donc, probablement, après oxydation de l'alcool obtenu, la trans-pinocamphone. Nous devons donc retrouver les dérivés de la trans-pinocamphone.

Dinitro-2-4 phénylhydrazones, $\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{O}_4\text{N}_4$. — *dl*-pinocamphone : ce dérivé de la pinocamphone n'a pas été préparé jusqu'à présent. Nous avons préparé ce dérivé et nous avons effectué une chromatographie. La fraction la plus importante nous a donné après 5 recristallisations dans l'alcool des cristaux jaunes (comme les cétones saturées en général). $F = 119^{\circ}\text{--}120^{\circ}$.

Anal. : Théorie o/o : N, 16,86. — Obtenu : N, 17,08.

l-pinocamphone : ce dérivé n'avait pas été préparé. $F = 150^{\circ}\text{--}151^{\circ}$.

Anal. : Théorie o/o : N, 16,86. — Obtenu : N, 16,86.

Semicarbazone, $C_{11}H_{19}ON_3$. — Seul le dérivé de la forme trans active est connu. Nous nous sommes donc bornés à la préparation de ce dérivé.

Après 9 recristallisations (méthanol) on a obtenu des cristaux : $F = 227^\circ$. Schmidt (42) indique $F = 227^\circ-228^\circ$.

Anal. : Théorie o/o : N, 20,07. — Obtenu : N, 19,86.

Ozonisation. — Pour mettre en évidence directement l'acétate de pinocarvyle, nous avons procédé à une ozonisation de 5 g. de la fraction 4 (inactif) dans 15 cm³ de chloroforme, en refroidissant avec de la glace.

Après élimination du solvant sous vide, destruction de l'ozonide par l'eau, on a entraîné la majeure partie de l'eau par ébullition.

On a alors dosé, dans l'eau recueillie, la quantité de formol par la méthode au bisulfite. Le dosage indique une proportion de 20 o/o d'acétate de pinocarvyle. Cette proportion ne peut être considérée que comme une limite inférieure, du formol ayant pu être oxydé par l'eau oxygénée formée.

Pour caractériser le formol, nous avons préparé le dérivé qu'il donne avec la dimédone.

Nous avons obtenu des cristaux $F = 186^\circ-187^\circ$, en accord avec les valeurs indiquées dans la littérature.

Nous avons également cherché à mettre en évidence le reste de la molécule résultant de la coupure de l'acétate de pinocarvyle à l'ozone.

On a soumis à l'ozonisation 20 g. d'esters acétiques bruts (monoesters) inactifs dans 50 g. d'acide acétique. Le produit de l'ozonisation a été décomposé par une solution aqueuse de bisulfite de sodium. Cette opération a pour but d'une part, d'empêcher l'oxydation ultérieure des produits de l'ozonisation par l'eau oxygénée, celle-ci étant détruite au fur et à mesure de sa formation par le bisulfite, d'autre part, d'absorber les aldéhydes en donnant les composés bisulfittiques.

On obtient ainsi 7 g. de produits non absorbés par le bisulfite. On en a préparé la 2-4 dinitrophénylhydrazone par la méthode suivante :

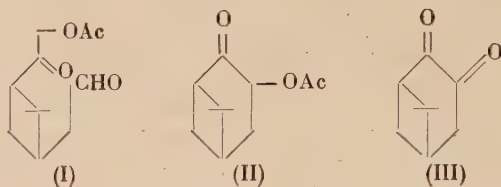
On a dissous 1 g. de 2-4 dinitrophénylhydrazine dans 2 cm³ d'acide sulfurique concentré. On a ajouté 15 g. d'alcool absolu puis la solution dans 10 cm³ de 3 g. du produit précédent. On obtient ainsi des cristaux bruns difficilement solubles dans les solvants habituels : on a utilisé finalement l'acétate d'éthyle.

Après recristallisation on a $F = 250^\circ$ (avec décomposition).

Anal. : o/o : N, 16,95.

Il faut voir maintenant les pourcentages d'azote pour les diverses molécules possibles pouvant se former dans l'ozonisation. On doit tenir compte du fait que le bisulfite a empêché la formation des acides.

Etudions d'abord la coupure de l'acétate de myrtényle. On devrait obtenir le composé (I).



La monodinitrophénylhydrazone de ce composé donnerait $N = 13,79$ o/o et le même dérivé du composé saponifié donnerait $N = 15,4$ o/o.

Enfin si deux molécules de dinitrophénylhydrazine réagissent sur la molécule (I) on aurait : $N = 19,1$ o/o.

La coupure de l'acétate de pinocarvyle donnerait le composé (II). La dinitrophénylhydrazone de ce composé donnerait $N = 14,89$ o/o alors que le même dérivé de cette molécule où la fonction ester acétique a été hydrolysée donnerait $N = 16,75$ o/o.

Ainsi l'analyse exclut pour la dinitrophénylhydrazone $F = 250^\circ$ et $N = 16,95$ o/o la structure du dérivé des produits de coupure de l'acétate de myrtényle. Ceci est conforme à ce que nous attendions puisque les fonctions aldéhydes ont dû se combiner au bisulfite.

Par contre l'analyse est en bon accord avec le dérivé de la molécule (II) hydrolysée. Cette hydrolyse a eu lieu sous l'influence de l'acide sulfurique formé par l'oxydation du bisulfite.

Néanmoins il y a lieu de penser que l' α -cétole formé n'est pas resté intact. En effet on sait que les phénylhydrazines oxydent la fonction cétole et s'il y a excès du réactif on obtient l'osazone. De plus Braude et Forbes (68) ont montré que la dinitrophénylhydrazine oxyde les alcools α -éthyléniques.

Ainsi il serait très vraisemblable que la dinitrophénylhydrazone obtenue soit le monodérivé de la dicétone (III) formée par oxydation de (II). On s'expliquerait ainsi la couleur brune du dérivé, couleur inhabituelle dans la série.

En effet, nous avons vu que les dérivés correspondant pour la pinocamphone sont jaunes. Pour les aldéhydes et cétones éthyléniques (myrténal, carvone, tétrahydrocarvone), la couleur est rouge.

Il n'y aurait rien d'étonnant à ce que l'introduction d'une fonction cétole en α provoque l'approfondissement de la couleur jusqu'au brun rouge puisque les α -dicétones sont jaunes alors que les cétones éthyléniques sont incolores.

Enfin indiquons que le pourcentage d'azote de la molécule (III) est $N = 16,86$ o/o (pour la dinitrophénylhydrazone). L'accord avec l'ana-

lyse est donc encore meilleur pour le composé (III) que pour le composé (II) (hydrolysé).

On peut donc estimer que l'ozonisation des esters acétiques de la réaction de l'acétate mercurique sur le pinène confirme bien la formation de l'acétate de pinocarvyle, les deux tronçons résultant de la coupure de la molécule ayant été caractérisés.

De plus les données quantitatives donnent une indication de la proportion de l'acétate de pinocarvyle. Le dosage de formol indique un minimum de 20 o/o de cet ester. D'autre part nous avons récupéré 7 g. de molécule (II) ou (III), sur 20 g. d'esters ayant été ozonisés.

Si les 7 g. non absorbés sont constitués par la molécule (II) on en déduit une proportion de 30 o/o d'acétate de pinocarvyle, s'ils sont constitués par la molécule (III) on aurait 45 o/o. Ainsi toutes les évaluations donnent un ordre de grandeur inférieur dans tous les cas à 50 o/o. Une autre évaluation sera fournie par l'étude des pouvoirs rotatoires.

Oxydation des alcools non hydrogénés. Le myrténal. — Après saponification des acétates actifs, on a redistillé les alcools. La dernière fraction avait pour constantes :

$$\text{Eb (10 mm.)} = 101^{\circ}\text{--}105^{\circ}; \quad n^{18} = 1,495; \quad d_4^{18} = 0,973.$$

Après oxydation à l'acide chromique, on a obtenu un produit :

$$\text{Eb (12 mm.)} = 98^{\circ}\text{--}102^{\circ}; \quad n^{18} = 1,494; \quad d_4^{18} = 0,974.$$

Nous l'avons identifié avec le myrténal.

Etude spectroscopique. — Le spectre Raman obtenu coïncidait parfaitement avec le spectre du myrténal donné par Zacharewicz (41). On note en particulier les raies de non-saturations en 1616 et 1677.

DÉRIVÉS CRISTALLISÉS. — *Dinitro-2-4 phénylhydrazone*, $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}_4\text{N}_4$. — Ce dérivé n'était pas connu pour le myrténal. Nous avons vérifié son point de fusion avec celui du même dérivé préparé à partir du nopinène. Signalons néanmoins que Stallcup et Hawkins (50) ont préparé la 2-4 dinitrophénylhydrazone d'un myrténal appelé par eux pino-carvone (fait établi par Schmidt). Le point de fusion de ce dérivé était $F = 223^{\circ}\text{--}223^{\circ}5$ (cor.) soit sans tenir compte de la correction $F = 217^{\circ}$ environ.

Après 5 recristallisations (alcool) on obtient des cristaux rouges. $F = 215^{\circ}\text{--}216^{\circ}$.

Anal. : Théorie o/o : N, 16,95. — Obtenu : N, 16,95.

Semicarbazone, $\text{C}_{11}\text{H}_{17}\text{ON}_3$. — Après 5 recristallisations dans le méthanol, on obtient des cristaux. $F = 217^{\circ}$. Point de fusion en accord avec celui donné par Zacharewicz.

Anal. : Théorie o/o : N, 20,28. — Obtenu : N, 20,21-20,39.

Etude des pouvoirs rotatoires. — Nous avons vu au chapitre II que le pinocarvéol trans avait un pouvoir rotatoire de signe inversé par rapport au nopinène initial (dans la préparation par l'anhydride sélénieux). Nous devons donc nous attendre à voir ici les signes des esters acétiques inversés par rapport au pinène initial. Nous avons vu qu'il n'en est rien.

Ceci s'explique par le fait que l'on a un mélange d'esters du myrténol et de pinocarvéol. L'acétate de myrtényle présent dans le mélange a le même signe que le pinène. On note cependant que les pouvoirs rotatoires du mélange des esters sont beaucoup moins forts que ceux donnés par Zacharewycz pour l'acétate de myrtényle. En fait les pouvoirs rotatoires sont aussi moins forts que ceux des esters obtenus avec le nopinène, parmi lesquels on n'a pas reconnu la présence d'acétate de pinocarvyle. Ainsi la proportion encore importante d'acétate de myrtényle dans les esters issus de la réaction sur le pinène explique les signes du pouvoir rotatoire.

Etude du diester acétique. — Nous avons noté au cours de la distillation des esters acétiques de la réaction sur le pinène, une fraction :

$$\text{Eb (12 mm.)} = 155^{\circ}; \quad \alpha = 0; \quad n_D^{18} = 1,468; \quad d_4^{18.5} = 1,022.$$

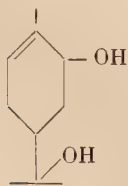
Cette fraction est constituée par le diester acétique du sobrerol inactif.

Indice de saponification. — On trouve un indice de saponification de 445 mg. de potasse pour 1 g. de produit. Indice théorique : 441 ($\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}_4$).

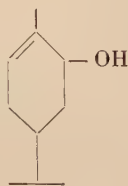
Saponification de l'ester. Le sobrerol, $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_2$. — Par saponification à la potasse alcoolique, nous avons obtenu un produit cristallisé qui, après recristallisation, a donné un point de fusion $F = 130^{\circ}$ en accord avec le point de fusion du sobrerol inactif (130° - 131°).

Anal. : Théorie o/o : H, 10,55 ; C, 70,55. — Obtenu : H, 10,60 ; C, 70,50.

Passage au carvéol et à la carvone. — Le passage du sobrerol à la carvone a été tenté par différentes voies. La difficulté provient de la déshydratation du sobrerol (I), qui, au lieu de donner du carvéol (II), donne, sous l'influence des acides minéraux, un éther-oxyde interne, le pinol (III).



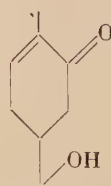
(I)



(II)



(III)



(IV)

Le sobrérol peut être oxydé en oxyhydrocarvone (IV) par l'acide chromique ou l'acétate mercurique en solution aqueuse à chaud (15).

L'oxyhydrocarvone peut être transformée en carvone directement par déshydratation avec l'acide oxalique anhydre ou indirectement par l'action de l'acide sulfurique dilué sur l'oxime. Dans le premier cas la carvone obtenue est mélangée de carvacrol. Le milieu acide fait migrer la double liaison à l'intérieur du cycle et la cétone cyclohexadiénique s'isomérise en phénol correspondant par suite de la stabilité du noyau benzénique.

Il nous a paru intéressant de passer plus simplement du diacétate de sobrérol à la série du carvéol. Le diester comprend à la fois l'ester d'un alcool tertiaire facilement pyrolysable et l'ester d'un alcool secondaire allylique beaucoup plus stable. Par chauffage modéré seule la fonction ester de l'alcool tertiaire subit la pyrolyse et on obtient ainsi directement l'acétate de carvyle.

Pyrolyse du diacétate. — Si l'on chauffe, à la pression ordinaire, le diester jusqu'à l'ébullition au moyen d'un appareil à distiller composé d'une courte colonne de Vigreux, la température d'ébullition s'élève progressivement jusqu'à 220° environ, température d'ébullition de l'acétate de carvyle. Le produit de la pyrolyse fortement acide est neutralisé. Une couche non miscible à l'eau se sépare. On extrait à l'éther et après avoir chassé le solvant et distillé, on saponifie à la potasse alcoolique.

L'alcool formé est extrait à l'éther et distillé.

$$\text{Eb (15 mm.)} = 110^{\circ}; \quad n_D^{18} = 1,497; \quad d_4^{18} = 0,973.$$

Indice d'acétyle : 239. L'indice théorique du carvéol est 288. On a donc un produit à 85 o/o de carvéol ($\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$).

Préparation de la carvone. — Par oxydation du carvéol précédent à l'acide chromique, on obtient un produit :

$$\text{Eb (11 mm.)} = 105^{\circ}; \quad n_D^{18} = 1,496; \quad d_4^{18} = 0,963.$$

Etude spectroscopique. — Le spectre Raman coïncide avec celui de la carvone (Dulou (40)). On note les raies de non-saturation en 1644 et 1678.

DÉRIVÉS CARACTÉRISTIQUES. — *Semicarbazone*, $\text{C}_{11}\text{H}_{17}\text{ON}_3$. — On obtient des cristaux recristallisés dans le méthanol $F = 154^{\circ}$.

Rupe et Dorschky indiquent $F = 154^{\circ}$ - 156° (43) (*dl*-carvone).

Dinitro-2-4 phénylhydrazone, $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}_4\text{N}_4$. — On n'avait préparé ce dérivé que pour la carvone active. La dinitro-2-4 phénylhydrazone de la carvone inactive préparée à partir de la carvone obtenue par nous a été purifiée sur colonne d'alumine activée (pour chromato-

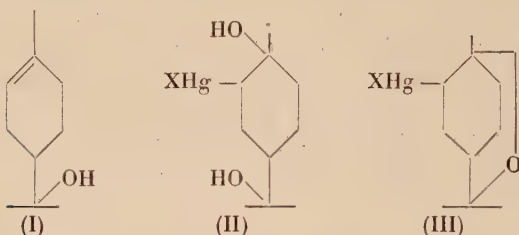
graphie). Après trois recristallisations (alcool-benzène) on a obtenu des cristaux rouges $F = 185^{\circ}\text{--}186^{\circ}$.

Anal. : Semicarbazone : Théorie o/o : N, 20,28. — Obtenu : N, 20,43.
Dinitro-2-4 phénylhydrazone : Théorie o/o : N, 16,95. — Obtenu : N, 16,73.

AUTRE PRÉPARATION DU DIACÉTATE DE SOBRÉROL

Il nous a semblé intéressant d'étudier l'action de l'acétate mercurique sur l' α -terpinéol (I). En effet, la double liaison de l' α -terpinéol devait se comporter comme celle du carvomenthène, et la réaction devait donner à la place de l'ester acétique du carvotanacétol, le monoacétate de sobrérol.

Indiquons que l'action des sels mercuriques sur le terpinéol a déjà été étudiée. C'est ainsi qu'en 1902-1903 Sand et Singer (44) ont obtenu, par l'action du nitrate mercurique et du chlorure de potassium, les produits (II) et (III).



Les composés iodomériques correspondant ont également été préparés. Le composé (III) dérive du composé (II) par déshydratation de même que la déshydratation de la terpène conduit à l'eucalyptol. Enfin les composés (II) illustrent de manière frappante le mécanisme réactionnel que nous avons indiqué. En effet, dans le composé (II) on en est resté au premier stade de la réaction, après l'addition du sel mercurique. Dans le composé (III) il y a eu, non pas départ d'acide acétique mais déshydratation. On en est resté au deuxième stade de la réaction.

L'action de l'acétate mercurique sur l' α -terpinéol nous a donné un mélange de mono et de diesters acétiques du sobrérol. On aurait obtenu un produit plus homogène en partant d'acétate de terpényle.

On fait réagir 120 g. d' α -terpinéol et l'acétate mercurique préparé à partir de 170 g. d'oxyde mercurique avec un gros excès d'acide acétique. Après 5 heures d'ébullition on a distillé l'acide acétique sous la pression normale. Une distillation sous vide des portions restantes nous a donné trois fractions :

Fractions	Températures	Poids	Indices de saponification
1 . . .	120°-140° (12 mm.)	25 g.	261
2 . . .	140°-170°	25 g.	364
3 . . .	170°-190°	14 g.	309

Les indices de saponification pour les esters acétiques du sobrérol sont :

Monoacétate du sobrérol . . .	264	$C_{12}H_{20}O_3$
Diacétate du sobrérol . . .	441	$C_{14}H_{22}O_4$
Ajoutons : Acétate de terpényle . . .	286	$C_{13}H_{18}O_2$

La première fraction contient donc du monoacétate presque pur, puisque le point d'ébullition de l'acétate de terpényle est Eb (15 mm.) = 102°-103°. La deuxième fraction contient une forte proportion de diacétate. Une deuxième distillation nous a donné un produit passant entre 150° et 170°. Indice de saponification de 382.

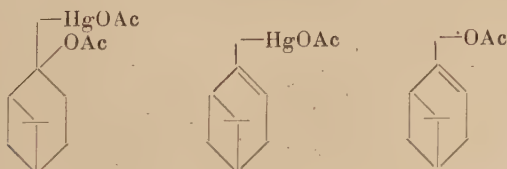
Le rendement total est de 30 o/o environ en terpinéol transformé. On aurait avantage à reprendre la réaction avec l'acétate de terpényle.

Préparation du sobrérol. — La fraction redistillée à indice de saponification : 382 a été saponifiée par la potasse méthylique. Dans la fraction saponifiée on a ajouté quelques gouttes d'éther de pétrole et on a obtenu des cristaux (recristallisation dans alcool-éther de pétrole) : F = 129°-130°. Sobrérol 130°, $C_{10}H_{18}O_2$.

Anal. : Théorie o/o : H, 10,65 ; C, 70,55. — Obtenu : H, 10,73 ; C, 70,33.

B. — LA RÉACTION DE L'ACÉTATE MERCURIQUE SUR LE NOPINÈNE

Dans ce cas la transposition allylique pinocarvéol-myrténol ne joue pas puisque la forme myrténol obtenue est la forme stable. En effet il y a d'abord fixation sur la double liaison, puis départ d'acide acétique.



On obtient enfin l'acétate de myrtényle.

Comme nous l'avons vu la caractérisation de myrténal n'est pas suffisante pour prouver l'existence du myrténol, puisque l'oxydation

du pinocarvéol pourrait en donner également. Il est donc nécessaire de prouver l'existence de myrténol à un stade où les différentes opérations n'ont pas pu provoquer encore la transposition. Le spectre Raman d'une de ces fractions a montré que l'alcool est bien le myrténol. Cette préparation du myrténol à partir de nopinène a un certain intérêt pratique puisque le mercure est totalement récupérable. On obtient également un diester acétique.

Préparation des esters acétiques bruts. — Une réaction sur 200 g. de nopinène et l'acétate mercurique préparé à partir de 320 g. d'oxyde mercurique nous a donné après récupération du mercure :

Carbure récupéré .	55 g. soit 27 o/o du nopinène utilisé		
Monoester . . .	106 g. soit 40 o/o	»	»
Diester	70 g. soit 20 o/o	»	»

Le carbure récupéré a une rotation $\alpha_D = -39^{\circ}84$. C'est donc du pinène. Le nopinène n'ayant pas réagi s'est isomérisé en pinène sous l'influence de l'acide acétique à chaud (27) et (28).

La redistillation des monoesters nous a donné le tableau suivant :

Fractions	Températures	α_D^{18}	n_D^{18}	Poids
1	95-106° (12 mm.)	— 12,28°	1,4728	9 g.
2	106-107	— 19,04	1,4739	12
3	107-108	— 23,64	1,4722	13
4	108-109	— 27,44	1,4710	15
5	109-110	— 30,68	1,4700	16
6	110-111	— 32,64	1,4700	18
7	111-113	— 29,66	1,4690	17

La fraction 6 a les constantes suivantes :

$$\text{Eb (12 mm.)} = 110^{\circ}\text{--}111^{\circ}; \quad \alpha_D = -32^{\circ}64; \quad n_D^{18} = 1,470; \quad d_4^{18} = 0,980.$$

L'acétate de myrtényle préparé par Zacharewycz (41) a les constantes suivantes :

$$(\alpha)_D = -41^{\circ}95; \quad d_{20}^{20} = 0,989; \quad n_D^{18} = 1,475; \quad \text{Eb (38 mm.)} = 135^{\circ}.$$

Saponification. — Les fractions 4, 5, 6, 7 (61 g) ont été saponifiées à la potasse alcoolique. On reprend par l'eau et on extrait à l'éther. Après séchage de la fraction sur sulfate de sodium anhydre, on distille et on obtient le myrténol :

$$\text{Eb (8 mm.)} = 100^{\circ}\text{--}102^{\circ}; \quad \alpha_D = -22^{\circ}44; \quad n_D^{18} = 1,4939; \quad d_4^{18} = 0,965.$$

Nous avons fait le spectre Raman d'une fraction :

$$\text{Eb (8 mm.)} = 1000; \quad n^{18} = 1,495; \quad d_4^{20} = 0,940.$$

Le spectre Raman de cette fraction était identique au spectre du myrténol préparé par Zacharewycz. On a noté la fine bande de double liaison 1 649-1 656.

Oxydation du myrténol. Le myrténal. — La fraction résultant de la saponification des esters des fractions 4 à 7 a été oxydée par l'acide chromique suivant le procédé habituel (62). Après le traitement habituel on distille. On a ainsi obtenu le myrténal :

$$\text{Eb (10 mm.)} = 940-950; \quad \alpha_J = -22016; \quad n^{18} = 1,5012; \quad d_4^{20} = 0,978.$$

Le myrténal préparé par Zacharewycz avait les constantes suivantes :

$$\text{Eb (15 mm.)} = 990-1000; \quad n^{20} = 1,5030; \quad (\alpha)_D = -16072; \quad d_{20}^{20} = 0,9872.$$

Le spectre Raman du myrténal obtenu coïncidait avec celui de Zacharewycz. Il était caractérisé en particulier par les raies de non-saturation 1 613 et 1 671 très intenses.

DÉRIVÉS CARACTÉRISTIQUES. — *Dinitro-2-4 phénylhydrazone*, $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}_4\text{N}_4$. — Cristaux rouges $F = 2150-2160$ en accord avec le point de fusion du même dérivé préparé à partir du pinène.

Anal. : Tr. o/o : C, 57,97; H, 5,56. — *Calc.* : C, 58,17; H, 5,49.

Semicarbazone, $\text{C}_{11}\text{H}_{17}\text{ON}_3$. — Cristaux $F = 2150$ (Zacharewycz indique 217°).

Anal. : Théorie o/o : C, 63,73; H, 8,27. — Obtenu : C, 63,43; H, 8,26.

Le diester acétique. — Nous ne sommes pas parvenus à faire cristalliser le produit de la saponification du diester acétique. Nous en poursuivrons l'étude.

Nous donnons néanmoins les constantes de ce corps.

Contrairement au cas du pinène ce diester n'a pas un pouvoir rotatoire nul : on a $\alpha_J = -120$.

Indice de saponification : 392.

Pour un isomère du sobrérol on aurait (diester) 441 ($\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}_4$).

CONCLUSIONS GÉNÉRALES

Au cours de ces recherches, nous sommes arrivés aux conclusions suivantes :

1) Le γ -pinène n'existe pas. Le carbure nommé ainsi est un mélange de pinène et de limonène. Ainsi après les recherches de Schmidt établissant la non-existence de la carvopinone, il n'y a plus de doute sur la question des isomères du pinène.

2) Dans la chloruration du pinène suivie d'une déchlorhydratation, les deux réactions étant menées sans interruption et à basse température on obtient deux produits dérivant, l'un de l'addition normale sur la double liaison : le chlorure de pinocarvyle ; l'autre de l'addition en 1-4 du système à polarités conjuguées : le chlorure de carvyle. D. Tischenko et B. Matveev ont reconnu avant nous l'existence du chlorure de pinocarvyle et ont montré qu'il donne par transposition allylique le chlorure de myrtényle. Par contre ils n'ont pas reconnu la présence de chlorure de carvyle. Nous avons montré au sujet de cette transposition allylique l'intérêt de l'étude des pouvoirs rotatoires des produits obtenus. En effet les corps de la série du pinocarvéol obtenus à partir du pinène ou du nopinène ont une activité optique de signe inversé par rapport aux carbures initiaux. Ce phénomène est comparable aux inversions de signe observées dans la série du limonène. Toutefois, dans la série du pinène, il semble difficile de fournir une explication générale.

3) La réaction de l'acétate mercurique sur le nopinène donne l'ester acétique du myrténol avec le diester acétique d'un dialcool non identifié. Le même réactif sur le pinène donne, en plus du diester acétique du sobrerol, un mélange des esters acétiques du myrténol et du pinocarvéol.

Pour éviter la transposition allylique de ce dernier alcool, nous avons hydrogéné le mélange des monoesters et obtenu le mélange des esters du myrtanol et du pinocamphéol. Par oxydation chromique de ces alcools nous avons mis la pinocamphone en évidence. L'oxydation chromique des alcools non hydrogénés nous a donné du myrténal. L'ozonisation des monoesters non hydrogénés a confirmé ces résultats. Indiquons que le sobrerol avait déjà été préparé par l'action sur le pinène de l'acétate de mercure en suspension aqueuse.

Nous avons également obtenu le diester acétique du sobrerol par la réaction de l'acétate mercurique sur l' α -terpinéol. Ce diester a encore été pyrolysé partiellement et a donné l'acétate de carvyle à partir duquel nous avons préparé la carvone.

4) Les résultats obtenus dans l'action de l'acétate mercurique sur le pinène et le nopinène permettent d'établir le mécanisme de la

réaction de l'acétate mercurique en général. Treibs avait assimilé cette réaction à une oxydation acétylante en α de la double liaison. Cette réaction peut également s'expliquer par une addition intermédiaire de l'acétate mercurique sur la double liaison, suivie d'un départ d'acide acétique et de mercure. Seul ce dernier mécanisme peut expliquer la réaction sur le pinène et sur le nopinène puisque les résultats obtenus dans ce cas sont l'inverse de ceux obtenus dans les réactions d'oxydation acétylante. Enfin Treibs limitait la réaction aux cyclooléfines. Nous avons montré qu'elle s'applique également aux oléfines non cycliques.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) ASCHAN. — *Ofv. Finska vet. Soc.*, 1914, **57**, 35.
- (2) MEERWEIN et VAN EMSTER. — *Ber.*, 1922, **55**, 2500.
- (3) BRUS. — *Thèse Toulouse*, 1929, 118.
- (4) G. DUPONT. — *Bull. Soc. Chim.*, 1931, **49**, 478.
- (5) G. DUPONT, R. DULOU et Mlle G. CLÉMENT. — *C. R.*, 1950, **230**, 2027.
- (6) BARBIER et GRIGNARD. — *Bull. Soc. Chim.*, 1909, **5**, 512.
G. DUPONT. — *Chimie, Industrie*, 1929, **9**, 555.
- (7) DAURE. — *C. R.*, **198**, 725.
- (8) G. DUPONT, SLAWINSKI et ZACHAREWYCZ. — *Roczniki Chemji*, **47**, 154.
GRIGNARD, DUPONT, LOCQUIN. — *Traité de Chimie organique*, **16**, 123.
- (9) G. DUPONT, DAURE et LÉVY. — *Bull. Soc. Chim.*, 1932, **51**, 922-932.
- (10) BRAUN et WERNER. — *Ber.*, 1929, **62**, 1056.
- (11) TATIBOUËT. — *Thèse Paris*, 1950.
- (12) KHARASCH et REYNOLDS. — *Journ. Org. Chem.*, 1944, **148**. U. S. P. 2 388 084, 1945.
- (13) G. DUPONT et R. GACHARD. — *Bull. Soc. Chim.*, 1932, **51**, 1579.
- (14) DELÉPINE. — *Bull. Soc. Chim.*, 1924, **35**, 675, 1467.
- (15) HENDERSON et AGNEW. — *J. Chem. Soc.*, 1909, **95**, 289.
Voir aussi HENDERSON et EASTBURN. — *J. Chem. Soc.*, 1909, **95**, 1465.
BALBIANO. — *Ber.*, 1915, **48**, 395.
- (16) GASOPOULOS. — *Ber.*, 1926, **59**, 2184.
- (17) BALBIANO. — *Ber.*, 1915, **48**, 394.
- (18) TREIBS et BAST. — *Ann.*, 1949, **561**, 165.
- (19) WINDAUS, RIEMANN et ZÜHLSDORF. — *Ann.*, 1942, **552**, 135.
- (20) BARTON et ROSENFELDER. — *J. Chem. Soc.*, 1951, 2381.
- (21) HUGEL et HIBOU. — *Chimie et industrie*, N° spécial, février 1929, 296.
- (22) HOFMANN et SAND. — *Ber.*, 1900, **33**, 1340.
- (23) ROMEYN et WRIGHT. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1947, 697.
- (24) JOHNSON, JOBLING et BODAMER. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1941, 131.
- (25) JONES et WERNER. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1918, **40**, 1270.
- (26) *Industrial and engineering Chemistry*, mai 1951, 1196.
BAEYER. — *Ber.*, 1896, **29**, 8.

- (27) DELÉPINE. — *Bull. Soc. Chim.*, 1924, **39**, 1474 et 1926, **39**, 1679.
- (28) AUSTERWEIL. — *Bull. Soc. Chim.*, 1926, **39**, 694, 1644.
- (29) DUPONT et DULOU. — *Bull. Soc. Chim.*, 1951, 31.
- (30) DUPONT, ZACHAREWYCZ et DULOU. — *C. R.*, 1934, **198**, 1699.
- (31) DUPONT, ALLARD et DULOU. — *Bull. Soc. Chim.*, 1933, **53**, 599.
ZACHAREWYCZ. — *Chem. Zentr.*, 1938, **1**, 3206.
- (32) SCHMIDT. — *Ber.*, 1930, **63**, 1130 ; *Chem. Zentr.*, 1942, **1**, 2531.
- (33) SCHMIDT. — *Schimmel's report*, 1941, 56 ; *Chem. Zentr.*, 1942, **1**, 2530.
- (34) DUPONT et BULTEAU. — *Bull. Soc. Chim.*, 1948, 195.
- (35) DUPONT, DULOU et DESREUX. — *Bull. Soc. Chim.*, 1938, 322.
- (36) IONESCU et SLUSANSCHI. — *Bull. Soc. Chim.*, 1933, 909.
- (37) BIRKS et WRIGHT. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1940, **62**, 2412.
- (38) WARD. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1938, 325.
- (39) CRIEGE. — *D. R. P.* 550.704. *Chem. Zentr.*, 1932, **11**, 1513.
- (40) DULOU. — *Bull. Inst. Pin.*, 1934, 220.
- (41) ZACHAREWYCZ. — *Thèse Paris*, 1935.
- (42) SCHMIDT. — *Ber. Schimmel*, 1941, 50 et *Chem. Abstr.*, 1943, **37**, 4380.
- (43) RUPE et DORSCHKY. — *Ber.*, 1906, **39**, 2113, 2372.
- (44) SAND et SINGER. — *Ber.*, 1902, **35**, 3110 et *Ann.*, 1903, **329**, 166.
- (45) ASCHAN. — *Ber.*, 1928, **61**, 38.
- (46) TISCHENKO et MATVEEV. — *J. Chim. Gén. Russe*, 1950, **20**, 896 et *Chem. Ab.*, 1950, 9881, d.
- (47) RITTER et GINSBURG. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1950, **72**, 2381.
- (48) SEMMLER et ZAAR. — *Ber.* 1911, [44], **53**, 815.
- (49) BONNET. — *Bull. Inst. Pin.*, 1938, 217.
- (50) STALLCUP et HAWKINS. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1941, **63**, 3339.
- (51) JOSHEL et PALKIN. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1942, **64**, 1008.
- (52) SCHMIDT. — *Ber. Schimmel*, 1941, 67.
- (53) SCHMIDT. — *Ber.*, 1929, **62**, 103.
- (54) DOEUVRE. — *Bull. Soc. Chim.*, 1934, 201.
- (55) SEMMLER et BARTELT. — *Ber.*, 1907, **40**, 1368.
- (56) VAVON. — *C. R.*, 1911, **153**, 68.
- (57) JOHNSON et READ. — *J. Chem. Soc.*, 1934, 233.
- (58) WALLACH et SCHRADER. — *Ann.*, 1894, **279**, 377.
- (59) BLUMANN et ZEITSCHEL. — *Ber.*, 1913, **46**, 1178.
- (60) TABUTEAU. — *C. R.*, 1935, **200**, 244.
- (61) DUPONT, DULOU et Mlle DEFAY. — *Bull. Soc. Chim.*, 1949, 310.
- (62) BOWDEN, HEILBRONN, JONES et WEEDON. — *J. Chem. Soc.*, 1946, 43.
- (63) RIPPER. — *Monatsh. Chem.*, **21**, 1079.
- (64) WALLACH. — *Ann.*, 1906, **346**, 231.
- (65) ALLEN. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1930, **52**, 2955.
- (66) BAEYER. — *Ber.*, 1923, **27**, 1894.
- (67) DELÉPINE et BONNET. — *Bull. Soc. Chim.*, 1909, **5**, 879.
- (68) BRAUDE et FORBES. — *J. Chem. Soc.*, 1951, 1762.

(Laboratoire de Chimie
de l'École Normale Supérieure, Paris)

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE L'ACIDITÉ DANS LES SOLVANTS ORGANIQUES ^(*)

Par J.-P. WOLFF

PREMIÈRE PARTIE

ÉTUDE THÉORIQUE DE L'ACIDITÉ

CHAPITRE PREMIER

DÉFINITION DES ACIDES ET DES BASES

Nous croyons nécessaire, pour la clarté de cet exposé, de préciser dès maintenant les principales définitions et grandeurs que nous utiliserons par la suite.

Parmi les théories modernes de l'acidité, les deux plus intéressantes pour le chimiste analyste sont : la théorie de Brønsted (1) et la théorie de Lewis (2). Cette dernière est une tentative séduisante d'explication du mécanisme des réactions, qui permet d'employer les mêmes raisonnements pour tous les types de réactions. Mais pour prévoir quantitativement les réactions, il faut renoncer à l'unification un peu arbitraire qu'elle établit, et distinguer autant de cas qu'il y a de types de particules échangeables lors des réactions : échange de protons (acidimétrie), d'électrons (oxydoréduction), d'ions ou de molécules (complexes ou précipitations) (3).

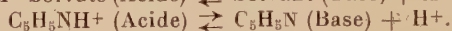
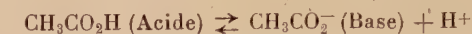
Quantitativement, la meilleure définition des acides et des bases est à notre avis celle de Brønsted, valable dans tous les solvants (4), c'est elle que nous utiliserons par la suite.

(*) Thèse d'Ingénieur-Docteur soutenue à Paris le 16 juin 1948.

DÉFINITION. — Les acides sont les corps susceptibles de céder des protons, les bases, les corps capables de les fixer. Ceci se résume par :



Exemples :



A chaque acide on associe une base d'autant plus forte au sens classique du mot que l'acide est plus faible et réciproquement. L'acide et la base associés forment le *couple acide-base*, que nous désignerons dans la suite par A-B.

Exemples : L'acide acétique est un acide assez fort. Les acétates sont des bases faibles de force comparable à l'aniline. L'acide borique est un acide très faible, les borates sont des bases assez fortes comparables à l'ammoniaque. Inversement, l'ammoniaque étant une base assez forte, les sels d'ammonium sont des acides très faibles, comparables à l'acide borique.

Principaux types d'acides. — Comme le montrent ces exemples, les acides et les bases peuvent être aussi bien des molécules neutres que des ions. L'existence de différents types d'acides (ou de bases) n'est pas particulière à la théorie de Brönsted, mais se rencontre déjà dans la théorie classique d'Arrhénius où la molécule $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ est un acide au même titre que l'ion $\text{C}_2\text{O}_4\text{H}^-$. Cette distinction est indispensable lorsque l'on veut prévoir, à partir de leurs propriétés dans l'eau, les propriétés des acides dans les solvants organiques.

Il convient de distinguer trois types principaux d'acides : les acides électriquement neutres comme FH , $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$, etc...

Les acides chargés positivement comme NH_4^+ , $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_m^{3+}$, H^+ solvaté, etc...

Les acides chargés négativement comme SO_4H^- , $\text{C}_2\text{O}_4\text{H}^-$, etc.

1° CONSTANTES D'ACIDITÉ. — La dissociation d'un acide dans un solvant étant une réaction d'équilibre il est possible de lui faire correspondre une constante d'équilibre appelée *constante d'acidité* du couple acide-base :

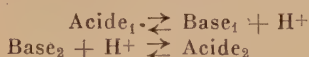
$$K_{AB} = \frac{|B| \cdot |H^+|}{|A|}$$

où $|B|$, $|H^+|$, $|A|$ désignent les activités des ions ou des molécules liés aux concentrations par :

$$|\text{Activité}| = (\text{Concentration}) \times f$$

où f désigne le coefficient d'activité de l'ion ou de la molécule considéré.

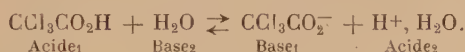
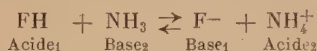
La dissociation d'un acide est toujours très faible. Kolthoff a montré qu'il n'existe pas pratiquement de proton à l'état libre et que la dissociation d'un acide ne devient notable qu'en présence d'une base d'un autre couple acide-base, capable de fixer les protons (5).



soit au total :



Exemple :



La réaction d'un acide sur la base d'un autre couple acide-base étant réversible, il est possible de définir une constante d'équilibre appelée *constante d'acidité relative* du couple A_1B_1 par rapport au couple A_2B_2 :

$$K_{A_1B_1/A_2B_2} = \frac{|B_1| \cdot |A_2|}{|A_1| \cdot |B_2|}.$$

Pour simplifier les notations, on désigne la plupart du temps cette constante par $K_{A_1A_2}$ et on l'appelle constante d'acidité relative de A_1 par rapport à A_2 .

C'est le rapport des constantes d'acidité :

$$K_{A_1A_2} = \frac{K_{A_1B_1}}{K_{A_2B_2}}.$$

En déterminant la constante d'acidité relative de tous les couples par rapport à un même couple A_0B_0 on obtient une échelle des forces des acides, permettant de déduire directement la force relative de deux acides de la connaissance de leur constante d'acidité relative (6). Le couple A_0B_0 est appelé *couple de référence*. L'acide A_0 , *acide de référence*.

Exemples. — Déterminons dans l'eau la force des acides par rapport à l'acide acétique pris comme acide de référence.

$$\begin{aligned} K_{\text{FH}/\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}} &= \frac{|F^-| \cdot |\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}|}{|\text{FH}| \cdot |\text{CH}_3\text{CO}_2^-|} = 10^{0,6} \\ K_{\text{CNH}/\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}} &= \frac{|CN^-| \cdot |\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}|}{|\text{CNH}| \cdot |\text{CH}_3\text{CO}_2^-|} = 10^{-4,4}. \end{aligned}$$

$K_{\text{FH}/\text{ACH}}$ étant supérieur à $K_{\text{CNH}/\text{ACH}}$ on en conclut que l'acide fluorhydrique est plus fort que l'acide cyanhydrique. La constante d'acidité

relative de l'acide fluorhydrique par rapport à l'acide cyanhydrique est égale au rapport des deux constantes d'acidité relative déterminées par rapport à l'acide acétique :

$$K_{\text{FH}/\text{CNH}} = \frac{[\text{F}^-] \cdot [\text{CNH}]}{[\text{FH}] \cdot [\text{CN}^-]} = \frac{K_{\text{FH}/\text{AcH}}}{K_{\text{CNH}/\text{AcH}}} = 10^{5,0}.$$

Il est évident que la valeur de la constante d'acidité relative dépend du choix de l'acide de référence. Mais quel que soit cet acide, le rapport des constantes d'acidité relative de deux acides A_1 et A_2 reste le même, puisqu'il mesure la force relative de ces deux acides, propriété intrinsèque, indépendante du choix d'une origine. Il est donc possible de choisir arbitrairement l'acide de référence, en général pour des raisons de commodité expérimentale (bonne solubilité de l'acide et de ses sels dans tous les solvants, produit commercial pur, etc...).

Nous choisirons dans la suite le couple acide acétique-acétate comme couple de référence, de préférence au couple proton solvaté-solvant habituellement utilisé.

2° CONSTANTES APPARENTES D'ACIDITÉ. — Lorsque les acidités des ions et des molécules sont mal connues, ou lorsque l'on préfère pour des raisons particulières utiliser les concentrations, on substitue à la constante d'acidité relative, une *constante apparente* d'acidité relative qui peut être de plusieurs types :

1) *La constante de concentration* définie en fonction de la concentration des ions et molécules constituant l'équilibre (1) :

$$K'_{\text{AA}_0} = \frac{(\text{B}) \cdot (\text{A}_0)}{(\text{A}) \cdot (\text{B}_0)}$$

où (B), (B₀), (A), (A₀) désignent les concentrations des ions et molécules. La valeur de cette constante dépend de la concentration des ions et molécules en solution. Elle s'identifie à la constante vraie pour les solutions infiniment diluées. Cependant, en pratique, on peut confondre activité et concentration pour des solutions suffisamment diluées. Les coefficients d'activité dépendant du solvant, cette concentration limite est variable d'un solvant à l'autre. L'activité des solutions d'ions monovalents peut être confondue avec la concentration pour une dilution au moins égale à : N/100 dans l'eau, N/10 000 dans l'alcool.

2) *Constante apparente d'acidité.* — Dans les solvants de faible constante diélectrique (en général inférieure à 20) les molécules salines, entièrement dissociées dans l'eau, ne sont que très faible-

ment ionisées. Il n'y a plus de réaction d'ions mais des réactions de molécules.

Par exemple la réaction de l'acide acétique sur le fluorure de sodium qui dans l'eau est une réaction d'ions :



devient dans un solvant peu ionisant une réaction de molécules :



A la constante vraie d'acidité relative :

$$K_{\text{FH}/\text{AcH}} = \frac{|\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}| \cdot |\text{F}^-|}{|\text{CH}_3\text{CO}_2^-| \cdot |\text{FH}|}$$

nous substituerons la constante apparente d'acidité :

$$K'_{\text{FH}/\text{AcH}} = \frac{(\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}) \cdot (\text{FNa})}{(\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Na}) \cdot (\text{FH})}$$

définie en fonction des concentrations des molécules.

D'une façon générale nous désignerons par (A') la concentration de la molécule A' susceptible de donner l'ion A par dissociation.

Nous avons supposé que l'ion considéré était totalement masqué dans une molécule. Lorsqu'il ne l'est que partiellement, si le degré de dissociation de cette molécule n'est pas connu, il est impossible de connaître ni la concentration vraie de l'ion, ni celle de la molécule non dissociée. Donc, ni la constante d'acidité relative, ni la constante de concentration ne sont accessibles. La seule grandeur connue est la concentration globale en sel, ionisé ou non. Aussi nous appellerons *constante apparente d'acidité* la constante d'acidité définie en fonction des concentrations globales des acides et des bases participant à l'équilibre, sans nous soucier de la forme, ionisée ou non ionisée, sous laquelle il se trouve. Dans les solvants ionisants, cette constante s'identifie à la constante de concentration.

Exemple. — Aux équilibres :



correspondent les constantes apparentes :

$$K'_{\text{FH}/\text{AcH}} = \frac{(\text{F}^-) (\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H})}{(\text{FH}) \cdot (\text{CH}_3\text{CO}_2^-)} \quad \text{dans les solvants ionisants}$$

$$K'_{\text{FH}/\text{AcH}} = \frac{(\text{F}^- + \text{FNa}) \cdot (\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H})}{(\text{FH}) (\text{CH}_3\text{CO}_2^- + \text{CH}_3\text{CO}_2\text{Na})} \quad \text{dans les solvants peu ionisants}$$

$$K'_{\text{FA}/\text{AcH}} = \frac{(\text{FNa}) \cdot (\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H})}{(\text{FH}) \cdot (\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Na})} \quad \text{dans les solvants non ionisants.}$$

CHAPITRE II

VARIATION DE LA FORCE DES ACIDES ET DES BASES
AVEC LE SOLVANT

Les constantes d'acidité relative des couples acides-bases varient d'un solvant à l'autre sous l'influence de deux facteurs :

- 1) la constante diélectrique du solvant,
- 2) les propriétés chimiques du solvant.

I. — Influence de la constante diélectrique du solvant.

En supposant que lors du passage d'un solvant à un autre, seule la constante diélectrique du milieu varie ⁽¹⁾, la variation de la constante d'acidité en fonction de la variation de la constante diélectrique est donnée par la formule approchée :

$$(I) \quad \Delta(\text{Log } K_{AA_0}) = \frac{-e^2}{2kT} \left[\frac{2Z_{A_0} - 1}{r_{A_0}} - \frac{2Z_A - 1}{r_A} \right] \Delta\left(\frac{1}{D}\right)$$

où e désigne la charge électrique élémentaire, k la constante de Boltzman, T la température absolue, Z la charge et r le rayon de la molécule de l'acide considéré; D la constante diélectrique.

Brönsted propose une formule de variation du logarithme de la constante apparente en fonction de l'inverse de la constante diélectrique. Cette variation serait également linéaire. En pratique, pour les limites de concentration où les coefficients d'activité sont accessibles, la différence est faible pour les solutions ne contenant que des ions monovalents (8). Elle n'est importante que pour des ions polyvalents. Dans ce cas la vérification expérimentale de la loi de variation linéaire est meilleure si on utilise la constante vraie.

RÈGLES PRATIQUES. — Cette formule montre que la variation du logarithme de la constante d'acidité — grandeur que nous appellerons désormais *force relative* — est une fonction linéaire de l'inverse de la constante diélectrique du solvant.

(1) Ceci revient à dire que dans le calcul de l'énergie libre de l'ion le terme correctif englobant tous les facteurs autres que l'action électrostatique et l'influence de la concentration, reste le même quel que soit le solvant. Il s'agit là d'une approximation grossière, vraie dans la plupart des cas, mais qui connaît de nombreuses exceptions.

Prenons comme acide de référence A_0 , un acide non chargé (par exemple l'acide acétique), et supposons — ce que l'expérience confirme dans la majorité des cas — que les rayons des divers acides soient suffisamment voisins pour que l'on puisse en première approximation les confondre avec une valeur moyenne. La formule (I) conduit aux formules et aux règles simples suivantes : La force relative d'un acide non chargé est indépendante du solvant.

La force relative d'un acide chargé positivement croît linéairement en fonction de l'inverse de la constante diélectrique du solvant suivant la formule :

$$\Delta(\log_{10} K'_{AA_0}) = 130\Delta\left(\frac{1}{D}\right) \quad \text{pour un acide de charge } +1.$$

Celle d'un acide chargé négativement décroît linéairement en fonction de l'inverse de la constante diélectrique du solvant suivant la formule :

$$\Delta(\log_{10} K'_{AA_0}) = -130\Delta\left(\frac{1}{D}\right) \quad \text{pour un acide de charge } -1.$$

Limite de validité de ces formules. — I. Ces formules sont très approchées : en effet les rayons des acides ne sont pratiquement égaux que pour des acides de structures chimiques voisines, par exemple pour les termes successifs d'une même série d'acides organiques :

Acides	log K'_{AA_0} dans	
	l'eau ($D=80$)	le chlorobenzène ($D=12$) (9)
Acétique	4,80	0,00
Monochloracétique	2,90	— 1,77
Dichloracétique	1,30	— 3,52
Propionique	4,87	+ 0,08

Lorsque les acides ont des structures chimiques différentes, leurs molécules ont des rayons de dimensions trop différentes pour que l'on puisse les confondre. La variation de force relative des acides reste toujours une fonction linéaire de l'inverse de la constante diélectrique du solvant, mais la pente de cette variation dépend de l'acide.

Pour la plupart des molécules, les rayons restant comparables, cette pente se différencie peu de celle que nous avons indiquée plus haut ; c'est le cas de l'acide benzoïque par exemple (7), (10).

Mais pour les très grosses molécules, ou pour les molécules très symétriques, comme l'acide picrique, cette différence peut être considérable, la force relative de l'acide picrique augmente presque aussi rapidement en fonction de la constante diélectrique du solvant que la force de la plupart des acides chargés positivement (7), (10).

II. Nous avons supposé pour établir ces formules que les variations d'énergie chimique des ions étaient pratiquement négligeables lorsqu'on changeait de solvant. Ceci implique que la stabilité du complexe formé entre l'ion et le solvant, lors du phénomène de solvation, est pratiquement la même dans tous les solvants. Cette hypothèse est en général confirmée par l'expérience lorsqu'il s'agit de solvants analogues chimiquement. Cependant il existe de nombreuses exceptions. Par exemple, l'acide borique donne des complexes très stables avec le glycérol ou les polyols et l'ion cuivrique avec l'ammoniac.

III. Ces formules donnent la variation du logarithme de la constante d'acidité. Si le solvant est peu ionisant, les concentrations vraies des ions sont mal connues, et cette constante est pratiquement inaccessible. Nous étudierons par la suite la variation des constantes apparentes d'acidité, seules utilisables facilement, en fonction de la constante diélectrique.

II. — Influence des propriétés acides ou basiques des solvants.

Le solvant utilisé peut avoir des propriétés acides ou basiques. Il intervient alors dans les réactions acidimétriques. On le désigne dans ce cas sous le nom de *solvant actif*.

S'il n'a pas de propriétés acides ou basiques, il n'intervient pas dans les réactions acidimétriques. On dit qu'il est *inerte*.

I. SOLVANTS ACTIFS. — Comme nous l'avons vu, la dissociation d'un acide n'est appréciable qu'en présence de la base d'un autre couple acide-base, capable de fixer les protons. Dans de nombreux solvants cette base peut être le solvant lui-même. Brønsted appelle de tels solvants des *solvants basiques* (1). La mise en solution d'un acide A dans un solvant basique S conduit à l'équilibre :



où SH^+ désigne le proton solvaté. Cette notation est symbolique et n'implique pas forcément que le proton en se solvant ne fixe qu'une molécule du solvant, ou qu'il n'existe qu'un seul degré de solvation. Mais dans ce cas les divers complexes formés entre le proton et le solvant ont des propriétés acidimétriques trop voisines pour que l'on puisse les distinguer. SH^+ représente donc simplement ce que le chimiste observe globalement.

Exemple. — L'eau, l'alcool, l'éther, etc., sont des solvants basiques :

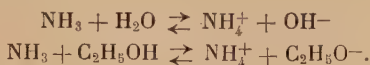


Certains solvants peuvent également libérer des protons, ils jouent alors le rôle d'acides vis-à-vis des bases mises en solution. Il est naturel de les appeler *solvants acides*. La mise en solution d'une base B, dans un solvant acide S conduit à l'équilibre :



en désignant par S^- le solvant privé de son proton.

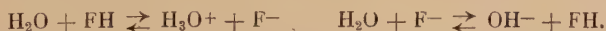
Exemple. — L'eau, l'alcool, l'acide acétique anhydre, etc., sont des solvants acides :



Solvants amphiprotolytiques. — En fait il n'existe pas de solvant acide qui ne soit pas en même temps basique. Brönsted les appelle *solvants amphiprotolytiques* (1). Ils agissent sur les acides et les bases mis en solution de deux façons différentes :



Exemple. — L'eau, l'alcool, les acides anhydres sont des solvants amphiprotolytiques :



Il existe donc dans ces solvants deux couples acides-bases privilégiés : Proton solvaté-solvant qui correspond aux réactions du solvant sur les bases.

Solvant-solvant privé de son proton qui correspond aux réactions du solvant sur les acides.

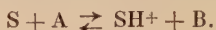
Dans ces solvants, l'habitude est prise de déterminer les constantes d'acidité relative par rapport à l'un des deux couples acide-base du solvant.

Cette habitude rend plus difficile la comparaison directe des résultats expérimentaux obtenus dans les différents solvants. Elle introduit en outre pour un même solvant deux séries de constantes d'acidité (constante de dissociation et constante de basicité classiques). Aussi est-il préférable de choisir un acide de référence unique dans tous les solvants, comme nous l'avons fait jusqu'à présent, et de déterminer les constantes d'acidité des couples privilégiés du solvant par rapport à ce couple.

Acides « forts ». Bases « fortes » (I), (II).

L'existence de deux couples acides-bases privilégiés dans les solvants amphiprotolytiques, leur confère des propriétés particulières.

a) **Acides « forts »**. — Mettons en solution un acide A dans un solvant basique S. Il y a échange de protons entre la base S et l'acide A :



Si l'acide A est suffisamment fort par rapport à l'acide SH^+ la réaction peut être complète. En raison de la grande concentration de S, cet acide, lors de sa mise en solution, est transformé, quantitativement, quelle que soit la concentration à laquelle on l'utilise, en base B, avec formation de la quantité correspondante d'acide SH^+ . *C'est ce qu'on appelle habituellement la dissociation complète des acides forts.*

On peut calculer à partir de quelle valeur de la constante d'acidité relative un acide sera fort.

$$K_{A/SH^+} = \frac{|B| \cdot |SH^+|}{|A| \cdot |S|}.$$

Pratiquement la transformation de A en B est totale lorsque le rapport $\frac{|B|}{|A|} \geq 99 \neq 10^2$, c'est-à-dire lorsque la constante d'acidité relative est supérieure à :

$$K_{A/SH^+} \geq 10^2 \cdot \frac{|SH^+|}{|S|}.$$

La concentration des ions SH^+ dans le solvant pur étant toujours négligeable par rapport à celle des ions SH^+ due à l'acide fort mis en solution, $|SH^+|$ est pratiquement égale à $|B|$, c'est-à-dire à 10/100 près, à la concentration globale de l'acide mis en solution C_0 . La dissociation est donc complète si :

$$K_{A/SH^+} \geq 10^2 \frac{C_0}{|S|}.$$

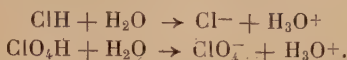
Exemple. — En solution N/10 la dissociation des acides qui vérifient $K_{A/H_3O^+} \geq \frac{1}{5}$ dans l'eau et $K_{A/C_2H_5OH_2^+} \geq \frac{1}{1,8}$ dans l'alcool, sera complète.

Pour les concentrations utilisées en chimie analytique on peut donc dire que tous les acides de forces comparables à SH^+ , ou plus forts que lui, réagiront quantitativement sur le solvant.

Donc *il n'existe pas en solution dans un solvant basique d'acide plus fort que le proton solvaté*. Mis en solution, ces acides donnent

tous le même acide SH^+ et différents anions qui sont des bases trop faibles pour pouvoir réagir sur les acides en solution dans ce solvant.

Exemple. — Les acides chlorhydrique et perchlorique sont dans l'eau des acides forts :



Dans l'acide acétique anhydre l'acide chlorhydrique n'est plus un acide fort. Mais l'acide perchlorique l'est encore (12).



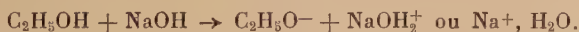
b) **Bases « fortes ».** — Mise en solution dans un solvant acide la base échange ses protons avec le solvant :



Si la base B est une base de force comparable ou plus forte que S^- , le calcul montre que la réaction est totale.

Il n'existe donc pas en solution dans un solvant acide de base plus forte que l'anion du solvant. Mises en solution ces bases donnent toutes la même base S^- et différents acides qui sont trop faibles pour pouvoir réagir sur les bases existant en solution.

Exemple. — Dans l'eau et l'alcool, la soude et la potasse sont des bases fortes :



Dans un solvant amphiprotolytique ces deux limitations existent simultanément. Le champ des réactions acidimétriques y est donc borné d'une part par SH^+ pour les acides les plus forts, d'autre part par S pour les acides les plus faibles.

Dans chaque solvant il existe un *domaine d'acidité* à l'intérieur duquel ont lieu toutes les réactions acidimétriques. L'étendue de ce domaine et sa place dans l'échelle des constantes d'acidité (déterminées par rapport à un même acide de référence dans tous les solvants) varie suivant le solvant (fig. 1) (10). L'étendue de ce domaine est déterminée par la constante d'acidité relative de S par rapport à SH^+ . Sa position est fixée par la valeur de la constante d'acidité relative de SH^+ (ou de S) par rapport à l'acide de référence.

Exemples. — 1) En solution aqueuse le domaine d'acidité est moins étendu ($\log K_{\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2\text{O}} = 17,4$) qu'en solution alcoolique ($\log K_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_2^+/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} = 22,0$) (13). H_2O et $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ sont des acides de forces comparables. Les bases fortes seront pratiquement les mêmes dans les deux solvants. Le proton solvaté étant plus acide dans l'al-

cool ($\log H_3O^+/AcOH = 12,1$) que dans l'eau ($\log C_2H_5OH_2^+/AcOH = 6,5$) les acides forts seront moins nombreux dans l'alcool que dans l'eau : en solution alcoolique l'acide nitrique n'est plus un acide fort (14).

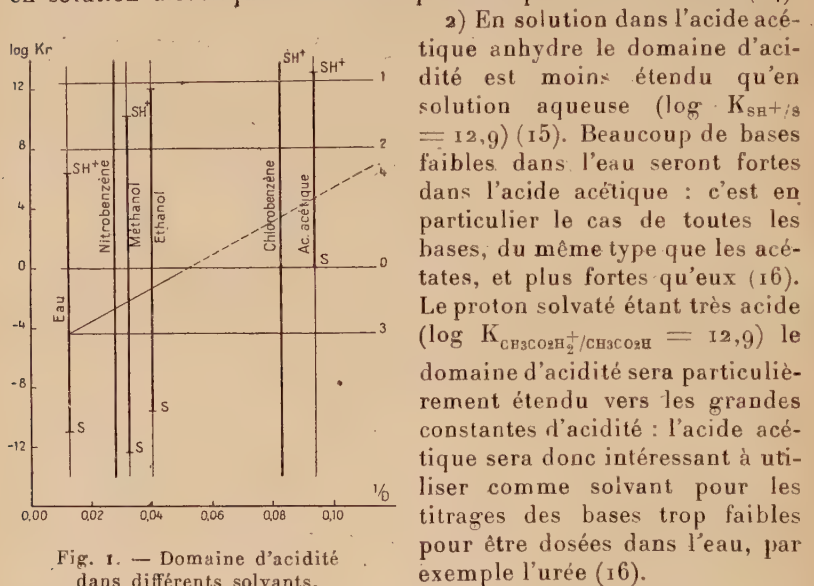


Fig. 1. — Domaine d'acidité dans différents solvants.

0 : Ac. acétique. — 1 : Ac. chlorhydrique. — 2 : Ac. nitrique. — 3 : Ac. borique. — 4 : Ammoniac.

2) En solution dans l'acide acétique anhydre le domaine d'acidité est moins étendu qu'en solution aqueuse ($\log K_{SH^+/S} = 12,9$) (15). Beaucoup de bases faibles dans l'eau seront fortes dans l'acide acétique : c'est en particulier le cas de toutes les bases, du même type que les acétates, et plus fortes qu'eux (16). Le proton solvaté étant très acide ($\log K_{CH_3CO_2H_2^+/CH_3CO_2H} = 12,9$) le domaine d'acidité sera particulièrement étendu vers les grandes constantes d'acidité : l'acide acétique sera donc intéressant à utiliser comme solvant pour les titrages des bases trop faibles pour être dosées dans l'eau, par exemple l'urée (16).

II. SOLVANTS INERTES. — Certains solvants, comme l'acétone, le benzène, le chloroforme, ne pouvant ni céder, ni fixer les

protons, ne participent pas aux réactions acidimétriques des corps dissous.

En particulier les solutions d'acides purs n'y sont pas dissociées, et la notion d'acide ou de base *forts* n'y a plus de signification. Cependant les réactions acidimétriques y ont lieu par échange direct du proton de l'acide à la base sur laquelle il réagit.

Le solvant ne limitant plus la force des acides et des bases, l'échelle de force des acides peut être utilisée dans toute son étendue. On peut y imaginer, par exemple, des réactions du type :



qui n'ont pas lieu dans les solvants actifs où l'un au moins de ces acides est un acide fort.

Il n'y a pas de frontière marquée entre solvants inertes et solvants

actifs. L'éther est, selon Schwarzenbach un solvant inerte (17), selon Bjerrum un solvant basique (10). Certains auteurs contestent même que le benzène soit inerte (18).

Tous les solvants peuvent réagir plus ou moins sur les protons. Mais si le proton solvaté est plus fort que tous les acides usuels connus, il est pratiquement impossible d'avoir :



Il est donc commode de raisonner sur les solvants très faiblement basiques ou acides comme s'ils étaient rigoureusement inertes.

L'intérêt théorique de tels solvants est considérable, car ils permettent de différencier acidimétriquement tous les couples acides-bases, et de doser des acides très faibles par des bases très fortes et inversement. Leur intérêt pratique est malheureusement limité :

1) par la faible solubilité des bases fortes dans ces solvants, ce qui empêche d'utiliser l'échelle des forces dans toute son étendue ;

2) par la nécessité d'opérer en milieu rigoureusement anhydre, pour que l'eau ne vienne pas limiter la force des acides à celle de H_3O^+ (il faut moins de 2 mg. d'eau par litre pour que la quantité de H_3O^+ formée ne gêne pas le dosage, si on opère en solution N/100).

III. MÉLANGES DE SOLVANTS. — Il peut être intéressant d'utiliser un mélange de deux ou plusieurs solvants, en particulier afin d'accroître les solubilités.

1) Si les solvants sont inertes, le mélange se comporte comme un solvant inerte, et l'échelle de force des acides y est utilisable dans toute son étendue.

2) Si un des solvants est amphiprotolytique, il impose au mélange sa limitation du domaine d'acidité. Le proton solvaté étant un acide chargé positivement, sa force croît lorsque la constante diélectrique diminue et le domaine d'acidité s'étend vers les milieux plus acides.

3) Si plusieurs solvants sont amphiprotolytiques c'est le plus acide qui impose au mélange ses bases fortes. C'est le proton solvaté le moins acide qui détermine le domaine des acides forts. Comme dans le cas précédent ce proton solvaté est d'autant plus acide que la constante diélectrique est plus faible.

Exemple. — Le proton solvaté par l'éthanol est plus acide que H_3O^+ . Dans les mélanges d'eau et d'alcool, c'est l'ion H_3O^+ qui limitera le domaine des acides forts. H_3O^+ étant un acide chargé sa constante d'acidité relative augmente lorsque la constante diélectrique du solvant diminue. Elle est dix fois plus grande dans le mélange eau-alcool à 50 o/o que dans l'eau pure.

CHAPITRE III-

L'IONISATION DES COMPLEXES

Dans l'eau on distingue habituellement les sels complètement dissociés des sels partiellement ionisés, généralement appelés complexes.

La dissociation n'est pas une propriété intrinsèque du sel, mais dépend aussi du solvant, en particulier de sa constante diélectrique. Il nous semble possible d'appliquer à l'étude de cette dissociation les mêmes raisonnements que ceux que nous avons employés pour l'étude de la dissociation des acides.

Soit un complexe XY ionisé partiellement en ion X^- et Y^+ . A l'équilibre d'ionisation correspond une constante de dissociation :

$$K_{XY} = \frac{|X^-| \cdot |Y^+|}{|XY|}$$

qui varie en fonction de la constante diélectrique et des propriétés chimiques du solvant.

I. — Influence de la constante diélectrique.

Nous calquerons notre raisonnement sur celui de Wynne-Jones concernant les acides (7) :

L'énergie libre d'un ion dépend de deux facteurs : un facteur électrostatique et un facteur chimique qui correspond à l'influence des propriétés chimiques du solvant. Si on suppose que ce facteur varie peu d'un solvant à un autre, la variation de la constante de dissociation est donnée par :

$$\Delta(\log K) = \frac{-e^2}{2kT} \sum \frac{Z_i^2}{r_i} \Delta\left(\frac{1}{D}\right)$$

où Z_i et r_i désignent la valence et le rayon de l'ion constituant.

Si nous appliquons cette formule à différents types de complexes (complexes formés de deux ions monovalents, de deux ions de même charge, de deux ions de charge différente) nous voyons que pour tous les complexes *la variation du logarithme de constante de dissociation est une fonction linéaire de l'inverse de la constante diélectrique du solvant.*

Lorsque cette constante décroît la dissociation du complexe diminue. La pente de cette variation dépend de la nature du complexe,

elle est d'autant plus grande que la charge des ions constituant le complexe est plus grande.

Exemples. — 1) La variation du logarithme de la constante apparente de dissociation de l'acétyl acétate de nickel dans les mélanges eau-dioxane est une fonction linéaire de l'inverse de la constante diélectrique (19).

o/o Dioxane	D	1/D	—log K
0	80	0,0125	5,25
20	63	0,0156	5,46
50	36	0,0277	6,03

2) Dans les mélanges eau-dioxane contenant moins de 5 o/o d'eau la variation du logarithme de la constante de dissociation des nitrates d'argent et de tétraisométhylammonium est une fonction linéaire de 1/D (20).

Si tous ces exemples montrent que la variation du logarithme de la constante de dissociation varie bien linéairement en fonction de l'inverse de la constante diélectrique du solvant, ils montrent aussi que les pentes de ces variations sont différentes, ce qui semble impliquer que les rayons des ions sont très différents.

II. — Influence des propriétés chimiques du solvant.

Comme les protons les ions n'existent pratiquement pas à l'état libre en solution. Pour que la dissociation d'un sel soit appréciable il faut que les deux ions constituant le sel puissent se fixer sur un accepteur qui dans la plupart des cas est le solvant lui-même lorsque ses molécules sont polaires et qu'il possède une affinité chimique suffisante pour les deux ions considérés.

Par exemple en solution aqueuse le picrate de potassium est totalement dissocié selon :



On peut considérer les ions solvatés comme des complexes des ions avec le solvant. Pour que la dissociation du sel soit totale, il faut que le complexe formé avec le solvant soit plus stable que le sel. La dissociation d'un sel est donc totale lorsque le solvant est un *accepteur de chacun des deux ions* plus fort que l'autre ion constituant le sel. Ainsi le picrate de potassium est fortement dissocié dans le nitrobenzène (coefficient de dissociation 0,865) alors que le picrate de lithium l'est très peu (coefficient de dissociation 0,047). Au contraire dans l'acétone les picrates sont tous fortement dissociés (coefficient de dissociation du picrate de lithium 0,942) (21).

Pour l'anion picrique, on peut donc établir dans chaque solvant une liste des cations qui donnent avec l'anion des complexes de stabilité croissante. Ceux qui donnent des complexes plus stables avec les solvants qu'avec le picrate formeront des sels complètement dissociés (comparables aux acides forts). Ceux qui au contraire ont moins d'affinité pour les solvants que pour l'ion picrique donnent des complexes peu dissociés (comparables aux acides faibles).

Dans chaque solvant pour les sels d'un anion (ou d'un cation) il existe donc un domaine d'existence des complexes en dehors duquel il n'y a que des sels complètement dissociés.

Si par rapport à une même origine (picrate de lithium par exemple) on porte les constantes de stabilité des complexes des ions picriques avec différents solvants, la représentation de ces domaines d'existence en fonction de la constante diélectrique des solvants considérés donne une figure analogue à la figure représentative des domaines d'existence des acides. Les droites figurant la variation d'une constante de stabilité permettent de prévoir — à condition que la solvation soit analogue — si le sel est dissocié.

Pour obtenir des solvations analogues, il est préférable de construire cette figure dans le cas où la variation de constante diélectrique est obtenue par mélange de deux solvants.

Les rares données expérimentales sur ce problème montrent qu'il est possible comme le propose Walden de distinguer trois types de solvants :

Les solvants ionisants, où la plupart des sels des cations monovalents usuels sont totalement dissociés, par exemple l'eau, l'alcool éthylique.

Les solvants peu ionisants où certains de ces sels sont dissociés et d'autres sont sous forme de complexes, par exemple l'acétone, l'acétonitrile, le nitrobenzène, etc.

Les solvants non ionisants où il n'existe plus de composés dissociés : par exemple le benzène, le chloroforme, le dioxane. Dans ces derniers les réactions ne sont plus des réactions d'ions, mais des réactions de molécules. On peut donc les écrire sous cette forme :

Par exemple dans le dioxane :



Mais pour pouvoir raisonner quantitativement sur ces réactions, il nous semble préférable de les considérer comme la superposition de plusieurs réactions :



CHAPITRE IV

· COMPLEXES ET FORCE DES ACIDES

I) SOLUTION AQUEUSE. — Soient un acide A, B la base correspondante et K_A la constante de dissociation. Si la base est complexée, sa concentration vraie est très inférieure à sa concentration globale. La constante apparente $K'_A = \frac{(B) \cdot (H_3O^+)}{(A)}$ (où (B) désigne la concentration totale de la base complexée) est très supérieure à K_A . C'est-à-dire que l'acide paraît « plus fort ». C'est par exemple le cas de l'acide cyanhydrique en présence d'ions Hg^{++} .

Inversement si l'acide est complexé, la constante apparente est inférieure à la constante vraie.

II) SOLVANTS NON IONISANTS. — Un acide et la base correspondante diffèrent d'un proton, leurs charges électriques sont différentes et l'un des deux au moins est un ion. Dans les solvants non ionisants où il n'y a plus d'ions, l'acide (ou la base) est donc dissimulé dans une molécule complexe.

Exemple. — Il n'existe pas dans le benzène d'ion NH_4^+ , mais des molécules de chlorure, d'iodure d'ammonium, complexe de l'ion ammonium. De même l'ion picrate est dissimulé dans des molécules de picrate de potassium, d'ammonium...

Les constantes de dissociation de ces complexes étant en général inconnues, on peut substituer dans les solvants non ionisants, à la constante vraie, la constante apparente d'acidité telle que nous l'avons définie :

$$K'_{A/A_0} = \frac{(B) \cdot (A_0)}{(A) \cdot (B_0)}.$$

Où (A), (B) désignent les concentrations d'acide ou de base en solution sous forme de molécule complexe.

La constante vraie d'acidité et la constante de dissociation des complexes varient avec la constante diélectrique du solvant, il est intéressant de prévoir quelle sera l'influence de la constante diélectrique sur la constante apparente d'acidité.

Il faut distinguer différents cas suivant que ce sont les acides ou les bases qui sont complexés. Dans ce qui suit, nous désignerons par force apparente des acides le logarithme de la constante apparente d'acidité. Nous prendrons comme acide de référence un *acide non chargé*. Rappelons encore que ces lois ne sont valables que dans des conditions de solvations analogues des ions et des molécules.

1° ACIDES NON CHARGÉS. — Soit l'équilibre :



En supposant, comme nous l'avons fait dans cet exemple, que le cation complexant la base est le même pour les deux couples (ici Na^+) le calcul montre ⁽¹⁾ que :

$$\Delta(\log K_{\text{AA}_0}) = 0.$$

Si le cation complexant les bases est le même pour les deux couples acides-bases, on peut dire que *dans un solvant peu ionisant la constante apparente d'acidité relative de deux acides du même type est indépendante de la constante diélectrique du solvant.*

Ceci reste valable pour des acides de structures chimiques différentes (benzoïque et acétique par exemple).

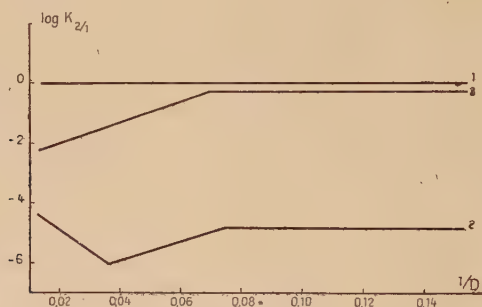


Fig. 2. — Variation de force des acides en fonction de la constante diélectrique.

1 : Acides non chargés. — 2 : Acides chargés négativement. — 3 : Acides chargés positivement.

Il est possible de formuler la règle générale suivante concernant la variation de force relative des acides non chargés :

1) *La force relative de deux acides du même type électrique et de constitutions chimiques voisines est indépendante de la constante diélectrique du solvant que celui-ci soit ou non ionisant.*

2) *La force relative de deux acides du même type électrique et de constitutions chimiques différentes est une fonction linéaire de l'inverse de la constante diélectrique dans les solvants ionisants et est indépendante de la constante diélectrique dans les solvants peu ionisants (fig. 2).*

Ces résultats théoriques sont en assez bon accord avec les résultats

⁽¹⁾ Voir le détail des calculs, p. 221.

expérimentaux obtenus dans l'eau, le méthanol, l'éthanol, le dioxane par Minnick et Kilpatrick (22) et ceux obtenus par Graeffits dans le chlorobenzène (9).

2^o: ACIDES CHARGÉS NÉGATIVEMENT. — *Exemple :*



Le calcul montre que, si le cation complexant les bases est le même pour les deux couples acides-bases, la *constante apparente d'acidité relative d'un acide chargé négativement est pratiquement indépendante de la constante diélectrique du solvant, dans les solvants non ionisants.*

Pour faire ce calcul, nous avons supposé que le solvant était peu ionisant pour les trois complexes.

Or, déjà dans l'eau la plupart des « sels » d'ions divalents comme $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ sont moins dissociés que ceux d'ions monovalents. Il est donc probable que dans certains solvants, en particulier dans les solvants peu ionisants, l'acétate et le bioxalate sont ionisés totalement, alors que l'oxalate ne l'est plus que partiellement. Dans ce cas, le calcul montre que la variation du logarithme de la constante apparente définie en fonction des activités croît linéairement en fonction de $\frac{1}{D}$ alors que dans les solvants ionisants, ce logarithme décroît linéairement en fonction de $\frac{1}{D}$.

Il est donc possible de formuler les règles générales suivantes concernant la variation de la force apparente des acides chargés négativement dans les divers types du solvant :

La force apparente des acides chargés négativement décroît linéairement en fonction de l'inverse de la constante diélectrique dans les solvants ionisants de forte constante diélectrique. Elle cesse rapidement de décroître, et peut même croître lorsque la constante diélectrique diminue (en particulier dans les solvants peu ionisants). Elle est indépendante de la constante diélectrique dans les solvants peu ionisants (fig. 2).

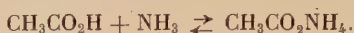
Exemple. — Dans l'eau ($D=80$) la différence de force entre les deux acidités maléiques est de 4,4. Dans le N butanol ($D=19$) elle est de 5,5 (23). Dans le mélange éther 75 o/o, alcool 25 o/o de constante diélectrique 7 environ, elle n'est plus que de 4,8 (24). De même la différence de force entre les deux acidités oxaliques est inférieure à ce qu'elle est dans l'eau.

Dans le cas des complexes d'ions divalents, les ionisations dans un même solvant pouvant être très différentes suivant la nature des ions du complexe (même pour les ions les plus usuels comme Na^+), ces

lois ne sont que des indications générales sur la nature des phénomènes.

Exemple. — Dans le mélange eau-alcool à plus de 60 o/o d'alcool ($D=48$) la différence de la force entre les deux acidités oxaliques ne varie plus, alors que la différence de force entre les deux acidités phtaliques continue à varier linéairement en fonction de $\frac{1}{D}$.

3° ACIDES CHARGÉS POSITIVEMENT. — Soit par exemple l'équilibre :



Le calcul montre que : *la constante apparente d'acidité d'un acide chargé positivement est indépendante de la constante diélectrique du solvant, dans les solvants peu ionisés.*

Il est donc possible de formuler les règles générales suivantes concernant la variation de force relative des acides chargés positivement dans les différents types de solvants.

La force apparente des acides chargés positivement croît linéairement avec l'inverse de la constante diélectrique dans les solvants ionisants. Dans les solvants peu ionisants elle est indépendante de la constante diélectrique (fig. 2).

Exemple. — Si la variation de force relative des acides chargés positivement était une fonction linéaire de l'inverse de la constante diélectrique quel que soit le solvant, l'ammonium serait dans l'acide acétique anhydre ($D=6$) un acide plus fort que l'acide acétique. Or l'ammoniac y est une base forte (18), ce qui signifie que la variation de la force relative n'est plus linéaire pour D inférieur à 20 environ.

CONCLUSIONS

Du point de vue du chimiste, pour prévoir la force des acides, donc les dosages possibles dans d'autres solvants que l'eau, il nous semble possible d'utiliser en première approximation les règles simples suivantes :

I. — Il existe trois types électriques d'acides :

Les acides électriquement neutres.

Les acides chargés positivement.

Les acides chargés négativement.

II. — La force relative de ces acides varie suivant la constante diélectrique du solvant. Comparativement à un acide électriquement neutre :

a) la force des acides non chargés est pratiquement indépendante de la constante diélectrique du solvant ;

b) la force des acides chargés positivement croît linéairement avec l'inverse de la constante diélectrique dans les solvants ionisants et est indépendante de la constante diélectrique dans les solvants non ionisants ;

c) la force des acides chargés négativement décroît linéairement en fonction de l'inverse de la constante diélectrique dans les solvants ionisants. Dans les solvants peu ionisants, elle croît lorsque la constante diélectrique décroît. Elle est indépendante du solvant dans les solvants non ionisants.

III. — Si le solvant possède des propriétés acides et basiques, il impose à la force des acides et des bases deux limitations. L'une correspond aux acides « forts », l'autre aux bases « fortes ».

Ces règles seront valables, que l'on fasse varier la constante diélectrique en utilisant des solvants différents ou que l'on mélange deux solvants de constantes diélectriques très différentes.

APPENDICE

Calculs de la variation de la constante apparente en fonction de la constante diélectrique.

1° VARIATION DE LA CONSTANTE APPARENTE D'ACIDITÉ DANS LES SOLVANTS NON IONISANTS

Nous avons vu que l'on pouvait déduire de la formule de Wynne Jones les formules approchées suivantes :

Pour les acides :

$$(I) \quad \Delta(\text{Log } K_{AA_0}) = \frac{-e^2}{2kT} \left(\frac{2Z_0 - 1}{r_0} - \frac{2Z - 1}{r} \right) \Delta \left(\frac{1}{D} \right)$$

où r_0 désigne le rayon de l'acide ou de la base du couple de référence A_0B_0 , Z_0 sa valence, Z et r la valence et le rayon du couple AB .

Pour un complexe :

$$(II) \quad \Delta(\text{Log } K) = \frac{-e^2}{2kT} \left(\frac{mZ_+^2}{r_+} + \frac{nZ_-^2}{r_-} - \frac{Z^2}{r} \right) \Delta \left(\frac{1}{D} \right)$$

où Z_+ désigne la valence du cation, r_+ son rayon, m le nombre de cations constituant le complexe, Z_- la valence de l'anion, r_- son

rayon, n le nombre d'anions constituant le complexe, Z et r la valence et le rayon du complexe non dissocié.

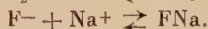
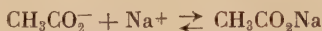
Appliquons ces formules à l'étude de la variation de la constante apparente d'acidité dans les solvants non ionisants.

A) **Acides non chargés.** — Pour simplifier l'exposé prenons un exemple concret :

A l'équilibre :



il faut adjoindre dans un solvant non ionisant les équilibres :



A chacun d'eux correspond une constante de dissociation :

$$K_1 = \frac{|\text{F}^-| \cdot |\text{Na}^+|}{|\text{FNa}|} \quad K_0 = \frac{|\text{CH}_3\text{CO}_2^-| \cdot |\text{Na}^+|}{|\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Na}|}$$

La constante d'acidité vraie $K_{\text{AA}0}$ s'exprime en fonction de K_1 et K_0 et de la constante apparente d'acidité $K'_{\text{AA}0}$ par :

$$K_{\text{AA}0} = \frac{K_1}{K_0} K'_{\text{AA}0}.$$

La variation de la constante apparente d'acidité en fonction de la constante diélectrique du solvant et des constantes d'acidité vraie et de dissociation est donnée par :

$$\Delta(\text{Log } K'_{\text{AA}0}) = \Delta(\text{Log } K_{\text{AA}0}) + \Delta(\text{Log } K_0) - \Delta(\text{Log } K_1).$$

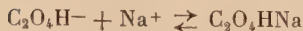
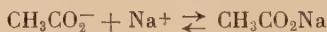
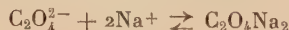
En appliquant les formules I et II on voit que :

$$\Delta(\text{Log } K'_{\text{AA}0}) = 0.$$

B) **Acides chargés négativement.** — Dans un solvant non ionisant, à l'équilibre :



il faut adjoindre les équilibres :



auxquels correspondent les trois constantes de dissociation K_2 , K_1 et K_0 .

En conduisant le calcul comme précédemment, nous obtenons :

$$\Delta(\text{Log } K'_{AA_0}) = \Delta(\text{Log } K_{AA_0}) + \Delta(\text{Log } K_0) + \Delta(\text{Log } K_1) - \Delta(\text{Log } K_2).$$

Des formules I et II nous tirons :

$$\Delta(\text{Log } K_{AA_0}) = \frac{-e^2}{2kT} \left(\frac{3}{r_{C_2O_4^{2-}}} - \frac{1}{r_{CH_3CO_2^-}} \right) \Delta \left(\frac{1}{D} \right)$$

$$\Delta(\text{Log } K_0) = \frac{-e^2}{2kT} \left(\frac{1}{r_{Na^+}} + \frac{1}{r_{CH_3CO_2^-}} \right) \Delta \left(\frac{1}{D} \right)$$

$$\Delta(\text{Log } K_1) = \frac{-e^2}{2kT} \left(\frac{1}{r_{Na^+}} + \frac{1}{r_{C_2O_4H^-}} \right) \Delta \left(\frac{1}{D} \right)$$

$$\Delta(\text{Log } K_2) = \frac{-e^2}{2kT} \left(\frac{2}{r_{Na^+}} + \frac{4}{r_{C_2O_4^{2-}}} \right) \Delta \left(\frac{1}{D} \right)$$

d'où :

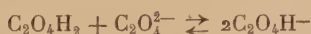
$$\Delta(\text{Log } K'_{AA_0}) = \frac{-e^2}{2kT} \left(\frac{1}{r_{C_2O_4H^-}} - \frac{1}{r_{C_2O_4^{2-}}} \right) \Delta \left(\frac{1}{D} \right).$$

Si l'on suppose que le rayon de l'ion bioxalique est peu différent de celui de l'ion oxalique, ces deux composés ne différant que d'un proton :

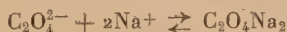
$$\Delta(\text{Log } K'_{AA_0}) = 0.$$

Les sels neutres des diacides étant en général moins dissociés que les sels de monoacides, il nous semble intéressant d'étudier le cas des solvants peu ionisants où les oxalates ne sont plus dissociés alors que les bioxalates et les acétates le sont encore.

CAS DE SOLVANTS PEU IONISANTS. — Pour simplifier le calcul, prenons un acide de référence A_0 suffisamment fort par rapport à $C_2O_4H^-$ pour que l'on puisse considérer qu'en première approximation la réaction de cet acide de référence sur la deuxième acidité oxalique est totale. Par exemple la première acidité oxalique ; à l'équilibre :



il faut ajouter, les oxalates n'étant plus dissociés totalement :



auquel correspond la constante de dissociation :

$$K_2 = \frac{|C_2O_4^{2-}| \cdot |Na^+|^2}{|C_2O_4Na_2|}.$$

Dans un tel solvant nous définissons et nous utilisons une constante apparente d'acidité :

$$K'_{AA_0} = \frac{|C_2O_4Na_2| \cdot |C_2O_4H_2|}{|C_2O_4H^-| \cdot |C_2O_4H^-|}$$

liée à la constante vraie par :

$$K_{AA_0} = \frac{K_2}{|Na^+|^2} K_{AA_0}$$

donc :

$$\Delta(\text{Log } K'_{AA_0}) = \Delta(\text{Log } K_{AA_0}) + 2\Delta(\text{Log } |Na^+|) - \Delta(\text{Log } K_2).$$

Si K_2 est suffisamment petit pour que l'activité des ions oxaliques soit négligeable devant celle des molécules d'oxalate non dissociées, l'activité des ions sodium est approximativement égale à l'activité des ions bioxaliques :

$$|Na^+| = |C_2O_4H^-|.$$

Dans un mélange d'acide oxalique et d'oxalate, la concentration d'ions bioxaliques formés est pratiquement égale à celle de l'acide oxalique mis en solution s'il y a un excès d'oxalate, à celle de l'oxalate s'il y a un excès d'acide oxalique. Dans une telle solution, la concentration de Na^+ est donc fixée par les quantités d'acide et de base mises en solution ; elle est indépendante de la constante diélectrique du solvant. Mais le coefficient d'activité dépendant du solvant, l'activité de Na^+ variera selon :

$$\Delta(\text{Log } |Na^+|) = \Delta(\text{Log } f_{Na^+}).$$

En tenant compte de cette relation et des équations I et II, on voit que :

$$\Delta(\text{Log } K'_{AA_0}) = \frac{e^2}{2kT} \left(\frac{-2}{r_{C_2O_4^{2-}}} - \frac{2}{r_{Na^+}} \right) \Delta\left(\frac{1}{D}\right) + 2\Delta(\text{Log } f_{Na^+}).$$

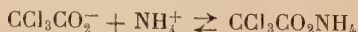
Si l'on opère en solution suffisamment diluée le terme correctif dû à f_{Na^+} est négligeable devant le terme en $\frac{1}{D}$. Dans ce cas :

$$\Delta(\text{Log } K'_{AA_0}) = \frac{e^2}{2kT} \left(\frac{2}{r_{C_2O_4^{2-}}} + \frac{2}{r_{Na^+}} \right) \Delta\left(\frac{1}{D}\right).$$

C) **Acides chargés positivement.** — Soit par exemple l'équilibre :



Dans un solvant non ionisant il faut lui adjoindre :



et la constante de dissociation correspondante K_1 .

La constante d'acidité vraie s'exprime en fonction de K_1 et de la constante apparente d'acidité K'_{AA_0} par :

$$K_{AA_0} = \frac{|CCl_3CO_2NH_4|}{K_1} \cdot K'_{AA_0}.$$

Donc :

$$\Delta(\text{Log } K'_{AA_0}) = \Delta(\text{Log } K_{AA_0}) + \Delta(\text{Log } K_1) - \Delta(\text{Log } |\text{CCl}_3\text{CO}_2\text{NH}_4|).$$

Pratiquement la concentration du trichloracétate d'ammonium est fixée par les quantités d'acide et de base mises en solution, puisque la réaction est presque complète. Si l'on suppose que le coefficient d'activité des molécules neutres est égal à 1 dans tous les solvants, l'activité du trichloracétate d'ammonium est indépendante de la constante diélectrique, et :

$$\Delta(\text{Log } K'_{AA_0}) = \Delta(\text{Log } K_{AA_0}) + \Delta(\text{Log } K_1).$$

En tenant compte des équations I et II nous voyons que :

$$\Delta(\text{Log } K'_{AA_0}) = 0.$$

DEUXIÈME PARTIE

PARTIE EXPÉRIMENTALE

CHAPITRE PREMIER

PRINCIPES ET MÉTHODES DE MESURES

L'acidité des solutions est déterminée expérimentalement par colorimétrie ou par potentiométrie. Dans le cas des solutions aqueuses les résultats sont exprimés de la même façon quelle que soit la méthode utilisée. Au contraire, dans l'étude des solvants organiques, l'habitude est prise de déterminer l'acidité des solutions par leur « potentiel d'acidité » si la détermination est potentiométrique, par leur « acidité » si elle est colorimétrique.

Potentiel d'acidité et acidité étant, comme nous le verrons, proportionnels, il est préférable de n'utiliser qu'une de ces deux grandeurs, par exemple le potentiel d'acidité.

I. — Déterminations potentiométriques. Potentiel d'acidité.

1^o DÉFINITION. — Par analogie avec les réactions d'oxydo-réduction certains auteurs (1, 25) ont défini un potentiel d'échange du proton, ou potentiel d'acidité :

$$E = \frac{RT}{F} \text{Log } |H^+|$$

où $|H^+|$ désigne l'activité du proton, R la constante des gaz parfaits, T la température absolue et F le nombre de Faraday. Pour un couple acide-base donné l'activité des protons est fixée par :

$$|H^+| = K_A \frac{|A|}{|B|}.$$

Le potentiel d'acidité est donc lié à la constante d'acidité par :

$$E = \frac{RT}{F} \cdot \text{Log } K_A + \frac{RT}{F} \text{Log } \frac{|A|}{|B|}. \quad (I)$$

Le premier terme du second membre est une grandeur caractéristique du couple acide-base considéré, appelé potentiel normal d'acidité du couple ou de l'acide.

Un calcul simple montre que les potentiels normaux de deux couples A_0B_0 et A_1B_1 sont liés à leur constante d'acidité relative par :

$$E_A - E_{A_0} = \frac{RT}{F} \text{Log } K_{AA_0}.$$

En prenant comme origine des potentiels le potentiel normal du couple de référence, on voit que le potentiel normal d'un couple acide-base est donné par la formule pratique :

$$E = E_A + 0,058 \log_{10} \frac{|A|}{|B|}. \quad (II)$$

2° PRINCIPE DES MESURES. — La formule précédente montre que le potentiel d'acidité des solutions dans lesquelles les activités de l'acide et de la base sont les mêmes est égal au potentiel normal. Avec une électrode appropriée, il est possible de déterminer (à une constante près qui dépend de l'électrode et du solvant) les potentiels d'acidité des solutions tampons du couple étudié et du couple de référence. La différence de ces deux valeurs est égale au potentiel normal du couple considéré.

Pratiquement nous distinguerons deux cas suivant le type du solvant étudié :

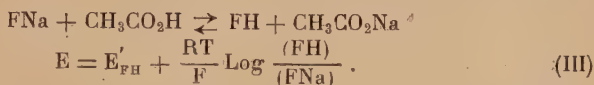
a) *Solvants ionisants*. — Dans ces solvants les activités étant connues ou calculables, le potentiel normal est directement accessible à partir des mesures. Bien que les activités soient connues il peut être intéressant d'employer des potentiels apparents définis en fonction des concentrations.

Par analogie avec ce qui précède, nous appellerons potentiel normal apparent d'un couple acide-base le produit par 0,058 du logarithme de la constante apparente.

Comme la constante apparente de concentration, ce potentiel dépend de la force ionique de la solution. Il n'est donc caractéristique du couple considéré que pour une valeur définie des concentrations.

b) *Solvants non ionisants*. — Dans ces solvants le potentiel normal des couples acides-bases n'est plus accessible, l'acide ou la base étant masqué dans une molécule non ionisée. Nous utiliserons donc un potentiel apparent défini, comme la constante apparente, en fonction de la concentration des molécules participant à l'équilibre.

Par exemple :



Le calcul montre qu'à la condition de prendre comme origine des potentiels les potentiels de la solution équimoléculaire de l'acide de référence et de son sel, le potentiel apparent est lié à la constante apparente par :

$$E'_{\text{FH}} = \frac{RT}{F} \text{Log} K'_{\text{FH}/A_0}$$

De la formule III on déduit que dans les solvants non ionisants la différence des potentiels d'acidité des solutions du couple étudié et du couple de référence est égale au potentiel normal apparent lorsque $(A) = (B) = (A_0) = (B_0)$.

Ce potentiel est indépendant de la force ionique de la solution dans la limite où l'on peut considérer que les activités et les concentrations des molécules sont égales (voir la justification, p. 30).

3° *MODE OPÉRATOIRE*. — Nous mesurons avec un potentiopH mètre Jouan la différence de potentiel existant entre une électrode à potentiel fixe appelée *électrode de référence* et une *électrode indicatrice* dont le potentiel varie avec l'état acidimétrique du milieu.

a) *Electrode de référence*. — Dans tous les solvants miscibles à l'eau nous avons employé l'électrode au calomel, reliée à la solution à étudier par un pont de chlorure de potassium saturé.

Dans les solvants non miscibles à l'eau nous avons utilisé comme électrode de référence une électrode indicatrice plongée dans la solution tampon d'acide acétique, reliée par un pont de cette solution à la solution à étudier.

b) *Electrode indicatrice*. — Les indications d'une bonne électrode doivent être reliées linéairement au potentiel d'acidité, c'est-à-dire varier comme : $0,058 \log \frac{|A|}{|B|}$ dans les solvants ionisants et comme $0,058 \log \frac{(A')}{(B')}$ dans les solvants non ionisants.

L'électrode donnant les meilleurs résultats est l'électrode de verre qui fonctionne de façon satisfaisante dans tous les solvants contenant au moins 3 o/o d'eau ou d'alcool (26).

Dans les autres solvants on peut utiliser l'électrode à quinhydrone (27) mais ses indications sont difficilement reproductibles. Aussi est-ce préférable dans ce cas d'avoir recours à la colorimétrie.

c) *Détermination du potentiel normal.* — Avec les cellules ainsi constituées nous déterminons :

1° le potentiel de la solution tampon du couple de référence en solution N/100 (ou N/10) ;

2° le potentiel de la solution du couple acide-base étudié dans les mêmes conditions de concentration.

La différence de ces deux mesures nous donne avec les conventions établies le potentiel normal apparent, d'où le potentiel normal vrai du couple.

En première approximation, on peut admettre qu'en opérant ainsi, nous éliminons très grossièrement l'influence des potentiels de jonction.

4° PRÉCISION. — Les potentiels peuvent être déterminés à $\pm 0,002$ v., les potentiels normaux d'acidité à $\pm 0,004$ v.

II. — Détermination colorimétrique. Fonction acidité.

Il existe des couples acide-base colorés. Si l'acide et la base sont de couleurs différentes le couple est un « indicateur coloré ». Soit I_A sa forme acide, I_B sa forme basique. Faisons réagir sur la forme acide la base B d'un couple acide-base A-B :

A cet équilibre correspond une constante d'acidité relative :

$$K_{AI_A} = \frac{|B| \cdot |I_A|}{|A| \cdot |I_B|}.$$

Posons :

$$H_0 = \log \frac{|I_B|}{|I_A|}.$$

H_0 — appelé fonction acidité par Hammett (30) — mesure l'acidité du milieu. Liée à la composition du mélange d'acide et de base par :

$$H_0 = -\log K_{AI_A} + \log \frac{|B|}{|A|}$$

la fonction acidité est proportionnelle au potentiel d'acidité.

Comme H_0 est directement mesurable par colorimétrie, sa détermination expérimentale permet de calculer le potentiel d'acidité dans les solvants où les électrodes ne fonctionnent pas.

CHAPITRE II

INFLUENCE DE LA CONSTANTE DIÉLECTRIQUE DU SOLVANT
SUR LA FORCE DES ACIDES ET DES BASES

Nous avons vu que le solvant influe sur la force des acides par sa constante diélectrique et par la solvation des ions ou molécules mis en solution. Pour étudier l'action propre de la constante diélectrique il faut donc s'efforcer d'éliminer au mieux l'autre facteur susceptible de modifier la force des acides.

Si on utilise, pour déterminer la variation du potentiel normal des acides en fonction de la constante diélectrique, un certain nombre de solvants purs, la solvation peut être totalement modifiée, et fausser ainsi les conclusions tirées de l'expérience. Il nous semble donc préférable de faire varier la constante diélectrique du milieu en mélangeant deux ou plusieurs solvants en proportions variables. Il se peut que le mélange donne des solvations plus fortes (c'est-à-dire que les complexes formés entre le corps dissous et le solvant soient plus stables) que chacun des solvants purs ⁽¹⁾. Mais il est probable que cette solvation reste sensiblement la même quelle que soit la composition du mélange, sauf dans les mélanges très riches en l'un des deux constituants.

Pour faire varier la constante diélectrique du milieu, nous avons employé des mélanges en proportions variables d'eau et d'alcool, d'eau et d'acétone, d'eau et de dioxane, d'alcool et de benzène, mélanges dont les constantes diélectriques sont données par Graf-funder-Heyman (29).

Coefficients d'activité. Influence de la dilution.

En solution suffisamment diluée, dans les solvants ionisants, il est possible de déterminer le coefficient d'activité en utilisant les formules ci-après qui donnent le coefficient d'activité en fonction de la constante diélectrique du solvant :

$$-\log f = \frac{AZ^2\sqrt{I}}{1 + Ba\sqrt{I}} \quad (I)$$

avec :

$$A = \frac{1,82 \cdot 10^6}{(DT)^{3/2}} \quad B = \frac{50,3 \cdot 10^8}{(DT)^{1/2}} \quad a = 2 \cdot 10^{-8}$$

(¹) C'est en particulier le cas si les molécules des solvants utilisés possèdent des moments partiels de signes différents (28).

f représentant le coefficient d'activité, I la force ionique, a la valeur moyenne du rayon ionique, D désignant la constante diélectrique et T la température absolue. Opérant au voisinage de 18° , nous prendrons : $T = 290$.

Dans les solvants non ionisants, la concentration vraie des ions étant très faible, il est possible en première approximation, même dans les solvants de très faible constante diélectrique, de confondre activité et concentration pour la partie ionisée. Comme d'autre part en solution diluée le coefficient d'activité des molécules est peu différent de 1, il est possible de confondre activité et concentration, constante apparente et constante vraie.

D	$(DT)^{3/2}$	$(DT)^{1/2}$	A	Ba	$-\log f$
80	$3,52 \cdot 10^6$	$1,52 \cdot 10^2$	0,52	0,66	$\frac{0,52Z^2\sqrt{I}}{1 + 0,66\sqrt{I}}$
68	$2,78 \cdot 10^6$	$1,40 \cdot 10^2$	0,66	0,72	$\frac{0,66Z^2\sqrt{I}}{1 + 0,72\sqrt{I}}$
53,5	$1,94 \cdot 10^6$	$1,25 \cdot 10^2$	0,94	0,80	$\frac{0,94Z^2\sqrt{I}}{1 + 0,80\sqrt{I}}$
38	$1,15 \cdot 10^6$	$1,05 \cdot 10^2$	1,59	0,96	$\frac{1,59Z^2\sqrt{I}}{1 + 0,96\sqrt{I}}$
27,5	$6,15 \cdot 10^5$	$8,90 \cdot 10^1$	2,62	1,12	$\frac{2,62Z^2\sqrt{I}}{1 + 1,12\sqrt{I}}$
26	$6,55 \cdot 10^5$	$8,70 \cdot 10^1$	2,78	1,15	$\frac{2,78Z^2\sqrt{I}}{1 + 1,15\sqrt{I}}$
21	$4,76 \cdot 10^5$	$7,80 \cdot 10^1$	3,84	1,36	$\frac{3,84Z^2\sqrt{I}}{1 + 1,36\sqrt{I}}$
10	$1,56 \cdot 10^5$	$5,38 \cdot 10^1$	11,69	1,86	$\frac{11,69Z^2\sqrt{I}}{1 + 1,86\sqrt{I}}$
2	$1,39 \cdot 10^4$	$2,41 \cdot 10^1$	131,2	4,25	$\frac{131,2Z^2\sqrt{I}}{1 + 4,25\sqrt{I}}$

Nous avons vérifié expérimentalement que dans les limites de concentration pratiquement utilisées en chimie analytique, cette approximation est acceptable.

Exemple. — Dans le mélange dioxane 75 o/o-eau 25 o/o ($D = 15,5$) les potentiels normaux d'acidité déterminés en solution N/10 et N/100 sont peu différents.

Acides	E ₀ en solution	
	N/10	N/100
Acétique	0,000	0,000
Formique	+ 0,060	+ 0,060
Dichloracétique	+ 0,200	+ 0,205
Ion (Hexaméthylène-imine H) ⁺	— 0,163	— 0,155

**Limites de validité des formules
donnant les coefficients d'activité.**

1) Pour calculer le coefficient d'activité à partir de ces formules il faut connaître le rayon de l'ion étudié. Les tables de constantes ne donnent que les valeurs des rayons ioniques en solution aqueuse. Pour pouvoir utiliser ces formules dans les solvants organiques il faut admettre que les rayons ont la même valeur que dans l'eau. Le rayon influant peu sur la valeur du coefficient d'activité, il suffit que cette approximation soit grossièrement vérifiée pour être utilisable. C'est ce que semblent confirmer les mesures effectuées par Kolthoff (31) dans le méthanol et l'éthanol.

Pour pouvoir utiliser facilement ces formules il faut en outre que les rayons des ions ne s'écartent pas notablement d'une valeur moyenne qui puisse être utilisée dans tous les calculs. Les ions correspondant aux acides et bases faibles usuels ayant dans l'eau des rayons peu différents, nous prendrons pour calculer les coefficients d'activité dans les solvants organiques la valeur moyenne de $2\bar{A}$.

S'il en est ainsi, la force relative de deux acides de même type est indépendante de la dilution. La force d'un acide chargé positivement augmente, celle d'un acide chargé négativement diminue par rapport à celle d'un acide non chargé lorsque la dilution croît. La valeur absolue de cette variation est dans les deux cas : $-\log f_i$.

C'est ce que confirment les mesures que nous avons faites sur l'acide acétique, l'acide formique, la triéthanolamine et l'hexaméthylèneimine dans l'alcool à 98 o/o (fig. 3) et sur l'acide acétique et les deux acidité oxaliques dans l'alcool à 50 o/o.

2) On sait que dans l'eau la formule :

$$-\log f_i = \frac{0,5Z_i^2\sqrt{I}}{1 + 0,66\sqrt{I}}$$

n'est valable que pour les valeurs de la force ionique inférieure à 0,2. Pour les valeurs supérieures, il faut adjoindre à la formule un terme correctif déterminé empiriquement. Il en est de même dans les autres solvants, mais le domaine de validité de cette formule semble d'autant plus petit que la constante diélectrique est plus basse.

Dans l'alcool à 98 o/o les déterminations expérimentales ne cadrent plus avec les valeurs théoriques obtenues à partir de la formule (1) pour les valeurs de $\sqrt{I} \geq 0,125$ c'est-à-dire pour les valeurs de la force ionique supérieures à 0,015. Pour les valeurs de celle-ci

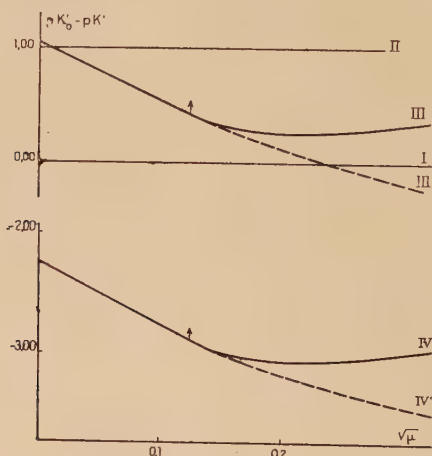


Fig. 3. — Influence de la dilution (Alcool à 98 o/o).

I : Ac. acétique. — II : Ac. formique. — III : Triéthanolamine (courbe expérimentale). — III' : Triéthanolamine (courbe théorique). — IV : Hexaméthylène imine (courbe expérimentale). — IV' : Hexaméthylène imine (courbe théorique).

comprises entre 0,015 et 0,100 (c'est-à-dire pour les concentrations des sels binaires d'ions monovalents comprises entre $M/60$ et $M/10$) le coefficient d'activité déterminé expérimentalement varie très peu en fonction de \sqrt{I} (fig. 3).

La variation de la constante apparente de la triéthanolamine par rapport à l'acide acétique est de 0,05 lorsque \sqrt{I} varie de 0,160 à 0,260.

En première approximation nous pouvons donc considérer que pour les ions monovalents les résultats obtenus en solution $N/10$ sont identiques à ceux obtenus en solution $N/100$.

Il en est de même dans l'alcool à 50 o/o et dans les mélanges eau-dioxane suffisamment riches en eau pour être ionisants, soit d'après Fuoss et Kraus (32) ceux dont la constante diélectrique est supérieure à 48.

Pour les mélanges d'eau et d'alcool ou d'eau et de dioxane plus riches en eau, il est probable que la valeur de la force ionique limite d'utilisation de la formule (I) se rapproche de 0,2 lorsque la teneur en eau augmente. En tous cas les écarts entre les déterminations en solution N/10 et N/100 resteront faibles.

Exemple. — Dans le mélange eau-alcool à 25 o/o d'alcool, le coefficient d'activité d'un ion monovalent est donné par :

$$-\log f_i = \frac{0,66\sqrt{I}}{1 + 0,72\sqrt{I}}.$$

Supposons, ce qui est le cas le plus défavorable, que la formule s'applique encore en solution N/10. L'écart entre les logarithmes des constantes apparentes de deux acides de types électriques différents, déterminées en solution N/10 et N/100 est :

$$\Delta(\text{Log } K') = 2\Delta(\text{Log } f) = 2(0,162 - 0,062) = 0,20.$$

Donc en général l'écart entre les déterminations en solution N/10 et N/100 sera inférieur à 0,2. Mais l'écart avec la valeur théorique obtenue par extrapolation à une dilution infinie sera plus grand.

Dans ce qui suit, nous donnerons chaque fois qu'elles seront accessibles les valeurs théoriques. *Nous avons choisi le couple acétique comme couple de référence.*

Règles générales de variations de forces des acides en fonction de la constante diélectrique.

A) TARAGE DE L'ÉLECTRODE

Nous avons étudié l'influence de la constante diélectrique sur la force des acides par potentiométrie dans les solvants où l'électrode de verre fonctionne, par colorimétrie dans les autres.

Nous avons vérifié au préalable que les indications de l'électrode étaient bien reliées linéairement au potentiel d'acidité, comme le montrent les résultats ci-après.

a) *Alcool* :

Alcool à 95								
Acide chlorhydrique (H ⁺ solvaté)			Tampon NH ₃ — NH ₄ ⁺			Tampon BO ₂ H — BO ₂ ⁻		
(H ⁺)	log H ⁺	E	(NH ₄ ⁺) (NH ₃)	log NH ₄ ⁺ NH ₃	E	(BO ₂ H) (BO ₂ ⁻)	log BO ₂ H BO ₂ ⁻	E
0,0100	— 2,250	0,015	9,43	0,705	0,360	80,00	1,945	0,505
0,0050	— 2,470	0,025	4,15	0,360	0,380	9,43	1,053	0,553
0,0010	— 3,080	0,060	2,35	0,145	0,395	4,15	0,730	0,560
			1,00	— 0,180	0,410	2,35	0,515	0,565
			0,25	— 0,710	0,440	1,00	0,180	0,575
			0,05	— 1,350	0,480			

b) *Dioxane*. — Le potentiel indiqué par l'électrode de verre dans les mélanges eau-dioxane, assez riches en dioxane pour être peu ionisants, est bien proportionnel au logarithme du rapport des concen-

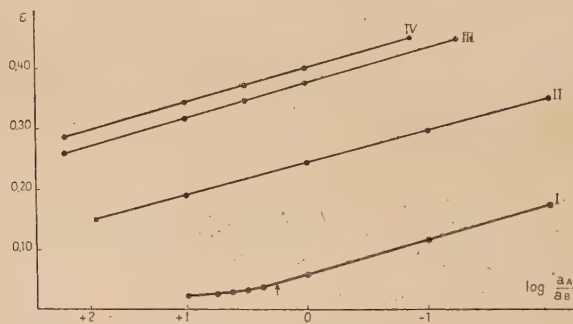


Fig. 4. — Etalonnage de l'électrode (eau-dioxane).

I : Trichloroacétique. — II : Nitreux. — III : Acétique (dioxane à 25 o/o d'eau).
— IV : Acétique (dioxane à 3 o/o d'eau).

trations des molécules non ionisées de l'acide et de la base. La figure 4 obtenue avec les tampons acétique et nitreux dans le dioxane à 25 o/o et acétique et trichloroacétique dans le dioxane à 3 o/o d'eau montre que l'électrode fonctionne correctement pour les valeurs de potentiel comprises entre 0,030 v. et 0,450 v.

B. — VARIATION DE FORCE DES ACIDES

a) *Mélange eau-alcool*. — Dans les mélanges eau-alcool nos déterminations vérifient les règles que nous avons énoncées pour les acides non chargés et chargés positivement (fig. 5).

En ce qui concerne les acides chargés négativement la faible solubilité de la plupart de leurs sels dans les mélanges riches en alcool nous a empêché de déterminer expérimentalement les courbes pour les valeurs de la constante diélectrique inférieure à 46 ($1/D \geq 0,0218$).

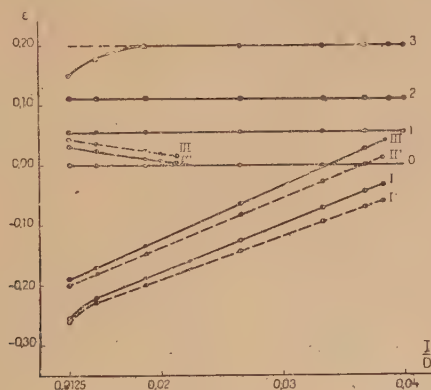


Fig. 5. — Variation de la force des acides dans les mélanges eau-alcool.

o : Acétique. — 1 : Formique. — 2 : Monochloracétique. — 3 : Dichloracétique.
Ammoniac : I : Potentiel normal. — I' : Potentiel apparent. — Triéthanolamine :
II : Potentiel normal. — II' : Potentiel apparent. — 2° acidité oxalique :
III : Potentiel normal. — III' : Potentiel apparent.

Jusque-là la variation de force des acides est bien une fonction linéaire de l'inverse de la constante diélectrique. D'après Schwarzenbach il semble qu'il en est de même dans les mélanges dont la constante diélectrique est comprise entre 46 et 35 (6).

b) *Mélange eau-dioxane*. — 1) *Acides non chargés ou chargés positivement*. — La figure 6, construite à partir de nos déterminations expérimentales, montre que les potentiels normaux des acides non chargés sont indépendants de la constante diélectrique; ceux des acides chargés positivement varient linéairement en fonction de l'inverse de la constante diélectrique pour les valeurs comprises entre 0,0125 et 0,0215 ($D=46$). Au delà la variation cesse d'être linéaire, et les potentiels normaux tendent à devenir indépendants de la constante diélectrique.

Si ces perturbations sont dues, comme nous l'avons dit dans la première partie, à la non-dissociation des sels, ceci prouve que dans les mélanges eau-dioxane dont la constante diélectrique est inférieure à 46, les sels ne sont plus totalement dissociés. Ce résultat, obtenu par une voie assez indirecte est en excellent accord avec les déterminations directes de Fuoss et Kraus (32). La dissociation n'étant plus complète le calcul des coefficients d'activité est impossible, puisque la force ionique est inconnue. Nous devons nous borner à étudier les potentiels normaux apparents, qui deviennent pratiquement indépendants de la constante diélectrique pour les valeurs de celle-ci inférieure à 11. On peut donc considérer que dans les mélanges contenant plus de 80 o/o de dioxane la dissociation des sels est négligeable.

Contrairement à ce qu'indique Gemant (33) les valeurs des potentiels normaux déterminés dans le dioxane desséché confirment ces résultats. Cependant il est possible que dans le dioxane rigoureusement anhydre des phénomènes secondaires, comme l'association, viennent modifier la force relative des acides.

2) *Acides chargés négativement.* — Dans les mélanges riches en eau, les potentiels normaux de ces acides décroissent linéairement en fonction de l'inverse de la constante diélectrique. En bon accord avec les prévisions théoriques, la pente de cette variation est égale en valeur absolue à celle des acides chargés positivement. Pour des valeurs de la constante diélectrique comprises suivant la nature de l'acide entre 66 et 55 ($1/D$ compris entre 0,0150 et 0,0180) ces variations cessent d'être linéaires. Dans l'hypothèse où cette perturbation est due à la non-dissociation des sels, nous ne pouvons plus calculer les potentiels normaux vrais dans les mélanges dont la constante diélectrique est inférieure à ces valeurs. Les potentiels normaux apparents cessent de décroître lorsque la constante diélectrique diminue, puis augmentent tant que celle-ci est supérieure à 11. Pour les valeurs inférieures à 11 ($1/D > 0,0893$) les potentiels normaux apparents deviennent pratiquement indépendants de la constante diélectrique du milieu (fig. 6). L'aspect de nos courbes expérimentales semble donc confirmer les vues théoriques que nous avons exposées dans la première partie. Si les perturbations observées dans la variation de force des acides sont dues à la non-dissociation des sels nous pouvons dire que, dans les mélanges eau-dioxane :

1) les sels d'ions monovalents cessent d'être totalement dissociés pour les valeurs de la constante diélectrique inférieure à 46, et ne le sont pratiquement plus pour les valeurs inférieures à 11 ;

2) les sels de diacides cessent d'être totalement dissociés pour des valeurs de la constante diélectrique comprises entre 66 et 50 suivant l'acide considéré, et ne le sont pratiquement plus pour des valeurs

voisines de 30. Mais le domaine de constante diélectrique où les sels disodiques ne sont plus dissociés, les sels monosodiques l'étant encore complètement, est trop restreint ($30 < D < 46$) pour permettre une bonne vérification de nos calculs. Aussi avons-nous cherché à mettre en évidence l'influence de la dissociation des sels sur la force des acides par les déterminations expérimentales suivantes.

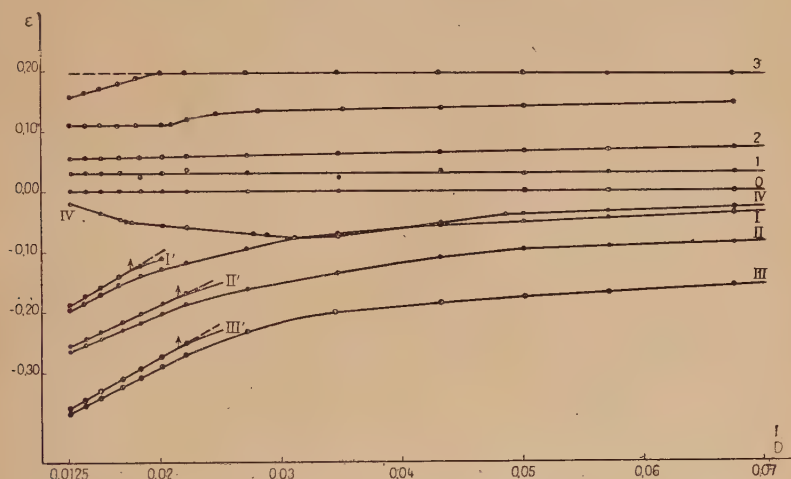


Fig. 6. — Variation de la force des acides dans les mélanges eau-dioxane.

0 : Acétique. — 1 : Benzoïque. — 2 : Formique. — 3 : Trichloracétique.

Ammoniaque : I : Potentiel apparent. — I' : Potentiel normal. — Triéthanolamine : II : Potentiel apparent. — II' : Potentiel normal. — Hexaméthylèneimine : III : Potentiel apparent. — III' : Potentiel normal. — 2° acidité phthalique : IV. Potentiel apparent.

c) *Influence de la dissociation des sels.* — Si ces perturbations dépendent de la non-dissociation des sels dans le solvant utilisé, les limites pour lesquelles les lois de variations linéaires cessent d'être vérifiées dépendent :

- 1° de la nature du sel étudié,
- 2° de la nature du solvant utilisé.

a) *Influence de la nature du sel.* — Confirmant ces prévisions nous avons trouvé expérimentalement que dans les mélanges eau-dioxane :

1) le potentiel normal du couple biphtalique varie linéairement pour les valeurs de la constante diélectrique supérieure à 50, alors que la variation de potentiel normal du couple bioxalique cesse d'être linéaire pour les valeurs inférieures à 57 ($1/D \geq 0,0175$);

2) le potentiel normal de la première acidité phthalique cesse d'être

indépendant de la constante diélectrique pour les valeurs de celle-ci inférieures à 48. Ceci semble indiquer que les phthalates acides sont alors moins dissociés que les acétates;

3) au contraire la variation des potentiels normaux des couples acétiques, oxaliques, ammonium, reste linéaire jusqu'à une même valeur de la constante diélectrique ($D=46$) et ceci indépendamment de la nature du sel utilisé, dans le mélange tampon : sodium, potassium, ammonium pour les tampons acétiques et oxaliques; chlorure ou dichloracétate pour le tampon ammonium. Les degrés de dissociation de tous ces sels semblent donc être très voisins.

En utilisant des sels déjà peu dissociés dans l'eau, nous devons obtenir des courbes ayant la forme caractéristique de la non-dissociation, dès que l'on fait varier la constante diélectrique par adjonction de dioxane.

1) L'acétate de plomb est peu dissocié dans l'eau ($K=10^{-4.4}$). Même en solution N/100 sa dissociation n'est pas totale. Le potentiel normal apparent du couple acide acétique-acétate de plomb (le seul accessible, la concentration vraie en ion acétique étant inconnue) doit augmenter linéairement lorsque la constante diélectrique diminue. C'est ce que confirment les nombres ci-dessous.

2) Le phénomène est beaucoup plus marqué avec l'ion bioxalique complexé par les ions aluminium. En solution N/100 en présence de la quantité théorique de chlorure d'aluminium nécessaire à complexer tout l'oxalate (34) la courbe de variation du potentiel normal apparent de l'ion bioxalique est, dès les valeurs de la constante diélectrique inférieure à 80, comparable à la courbe obtenue, en l'absence d'ion aluminium, pour les valeurs inférieures à 30.

$1/D$	0,015	0,020	0,025	0,030
Potentiel normal acide acétique-acétate de plomb en solution :				
N/15	0,040	0,045	0,055	—
N/150	0,015	0,020	0,025	0,025
Potentiel normal bioxalate-oxalate d'aluminium en solution N/100	0,095	0,125	0,150	0,160

b) *Influence du solvant.* — Selon que les solvants utilisés sont ionisants ou non, la limite de variation linéaire doit être différente :

1) Dans les mélanges acétone-eau, les potentiels normaux des tampons acétiques formiques, hexaméthylèneimine (fig. 7) varient

linéairement pour toutes les valeurs de la constante diélectrique comprises entre 80 (eau pure) et 21 (acétone pure).

Les sels de sodium, de potassium et d'ammonium des acides usuels étant totalement dissociés dans l'acétone, ce résultat est en bon accord avec la théorie.

2) Le benzène étant un solvant non ionisant, les mélanges alcool-benzène lorsque la teneur en benzène est suffisante cessent en principe d'être ionisants. Les potentiels

normaux doivent alors être indépendants de la constante diélectrique. C'est ce que confirme la figure 8 que nous avons construite expérimentalement pour l'acide acé-

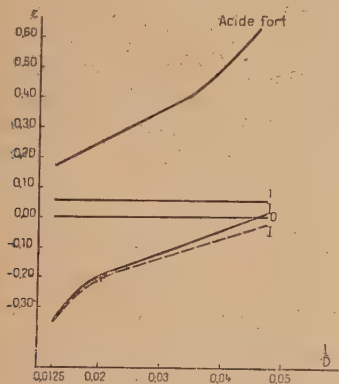


Fig. 7.

Fig. 7. — Variation de force des acides dans les mélanges eau-acétone.

0 : Acétique. — I : Formique. — I' : Hexaméthylèneimine (potentiel normal). — I'' : Hexaméthylèneimine (potentiel apparent).

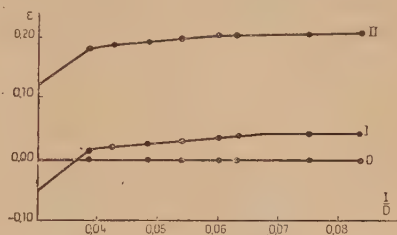


Fig. 8.

Fig. 8. — Variation de la force des acides dans les mélanges alcools-benzène.

0 : Acétique. — I : Triéthanolamine. — II' : Paratoluidine.

tique, la paratoluidine et la triéthanolamine. La dissociation des sels paraît être complètement négligeable pour les valeurs de la constante diélectrique inférieure à 15.

d) **Cas particuliers. Exceptions.** — 1° Les acides assez forts pour être totalement dissociés en solution aqueuse diluée font apparemment exception à ces règles. Lorsque la constante diélectrique du solvant diminue la force relative de ces acides par rapport au couple $\text{H}_3\text{O}^+ - \text{H}_2\text{O}$ diminue, et ils se comportent à nouveau comme des acides faibles. C'est par exemple le cas de l'acide dichloracétique dans les mélanges eau-dioxane de constante diélectrique inférieure à 50.

2° Un certain nombre d'acides (acide benzoïque, picrique...) font exception aux règles générales. Ceci peut s'expliquer, soit par la

valeur anormale du rayon de l'acide considéré (acide picrique) soit par une solvation particulière de l'acide ou de son sel. Cette hypothèse nous semble plus probable car ces anomalies semblent dépendre du solvant; ainsi l'acide benzoïque, dont le potentiel d'acidité décroît anormalement avec la constante diélectrique des mélanges eau-alcool, suit pratiquement les règles énoncées dans les mélanges eau-dioxane.

Pour faciliter la comparaison des résultats expérimentaux et des prévisions théoriques nous les avons groupés dans le tableau ci-contre.

Comme le montre ce tableau les lois que nous avons formulées dans la première partie de ce travail ne sont que des approximations. Nous obtiendrons un énoncé plus conforme à la réalité en disant que la différence des potentiels normaux entre deux acides de même famille chimique est la même dans tous les solvants ⁽¹⁾.

CHAPITRE III

LIMITATION DE LA FORCE DES ACIDES ET DES BASES PAR LES PROPRIÉTÉS CHIMIQUES DU SOLVANT

Des facteurs autres que la constante diélectrique peuvent influencer sur la force des acides et des bases. Comme nous l'avons vu dans la première partie de ce travail ce sont principalement :

- les propriétés acides ou basiques du solvant,
- la solvation des corps dissous.

Influence des propriétés acidimétriques du solvant.

Il est commode de distinguer deux types de solvants :

1° Les solvants actifs qui peuvent céder ou fixer des protons.

2° Les solvants inertes qui ne peuvent ni céder ni fixer des protons.

Rappelons qu'un solvant inerte, c'est-à-dire inactif vis-à-vis des acides et des bases, peut réagir sur d'autres corps mis en solution.

Exemple. — L'acétone est un solvant acidimétriquement inerte, mais pouvant ioniser de nombreux sels.

Nous étudierons successivement le cas des solvants purs et celui des mélanges de solvants. Pour mettre en évidence les propriétés

(1) Voir à ce sujet les courbes de Lykken; Porter, Ruliffson et Tuemmler (11).

Potentiels normaux des couples acides-bases dans

Acides ou bases	l'eau		l'alcool à 50 o/o		l'alcool à 98 o/o		le dioxane à 35 o/o		le dioxane
	Mesuré		Mesuré	Calculé	Mesuré	Calculé	Mesuré	Calculé	Mesuré
Trichloracétique.	0,220		0,240	0,25 (?)	0,280	0,25 (?)	0,225	0,25 (?)	—
Picrique	0,220		0,270	0,25	0,290	0,25	—	—	—
Dichloracétique.	0,180		0,195	0,200	0,195	0,200	0,195	0,200	—
Oxalique 1	0,170		0,195	0,200	—	0,200	0,195	0,200	—
O-Nitrobenzoïque	0,155		0,130	0,155	0,110	0,155	0,145	0,155	—
Monochloracétique.	0,110		0,110	0,110	0,110	0,110	0,110	0,110	0,100
Phthalique 1	0,105		—	0,100	—	0,100	0,105	0,100	—
Nitreux	0,080		0,090	0,080	0,115	0,080	0,105	0,080	—
Formique.	0,060		0,060	0,060	0,060	0,060	0,055	0,060	0,050
Benzoïque.	0,035		0,010	0,035	—	0,035	0,025	0,035	0,025
Lactique	0,035		—	0,035	—	0,035	—	0,035	0,025
Acétique	0,000		0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Borique	0,255		0,250	0,255	0,250	—	0,000	—	—
p-Toluidine	0,010		0,035	0,040	0,180	0,255	—	0,255	—
Triéthanolamine.	0,185		0,130	0,135	0,004	0,190	—	0,05	—
Ammoniaque.	0,255		—	—	0,035	0,015	0,125	0,125	—
Monoéthanolamine.	0,235		—	0,205	—	0,055	—	0,195	—
Hexaméthylèneimine	0,355		0,190	0,185	—	0,035	—	0,175	—
Oxalique 2	0,025		0,300	0,305	0,150	0,155	0,280	0,295	—
Phthalique 2	0,030		0,005	0,025	—	0,175	0,015	0,045	—
			—	0,090	—	0,240	0,060	0,100	—

acides ou basiques des solvants organiques, il faut les débarrasser complètement des petites quantités d'eau qu'ils contiennent toujours. En effet, l'eau est un solvant actif qui intervient dans les réactions acidimétriques.

A. — Solvants purs.

La limitation de la force des acides et des bases dans les solvants organiques purs peut être entièrement différente de ce qu'elle est dans l'eau. L'emploi de ce solvant ouvre donc de nouvelles possibilités de dosages, dont l'intérêt pratique est malheureusement limité par les difficultés de manipulation que présentent les solvants anhydres.

Nous donnerons donc simplement quelques exemples de vérification des conclusions que nous avons exposées dans la partie théorique de ce travail.

a) *Solvants actifs*. — Ce sont les alcools, les polyols, les acides et les bases organiques anhydres. Dans l'étude de ces solvants nous nous sommes heurtés à de nombreuses difficultés expérimentales : les électrodes usuelles ne fonctionnant pas correctement en milieu très alcalin, il nous a été impossible de déterminer le potentiel normal d'acidité des alcools (couple $C_2H_5OH - C_2H_5O^-$ par exemple). D'autre part les électrodes que nous utilisons ne donnent pas d'indications valables dans les acides anhydres, où il nous a été impossible de faire des mesures.

Nous nous bornerons donc à rappeler ici les principaux résultats déjà connus.

1) Le méthanol et l'éthanol sont des solvants amphiprotolytiques d'acidité comparable à l'eau ($E_{CH_3OH} = -0,7$ v. environ, $E_{C_2H_5OH} = -0,57$ v.) mais de basicité beaucoup plus faible ($E_{CH_3OH_2^+} = 0,66$ v., $E_{C_2H_5OH_2^+} = 0,71$ v.) (8), (31), (36).

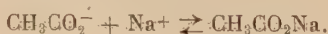
2) L'acide acétique est un solvant amphiprotolytique très acide ($E_{CH_3CO_2H} = 0,00$ v.) et très peu basique ($E_{CH_3CO_2H_2^+} = 0,76$ v.) (15), (37).

Dans l'acide acétique anhydre utilisé comme solvant, toutes les bases plus fortes que les acétates réagissent sur le solvant pour donner une même base. Ce sont des bases fortes.

Exemples :



Mais l'acide acétique étant un solvant peu ionisant cette base n'est que partiellement dissociée selon (38) :

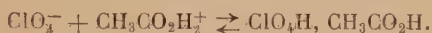


Cet exemple prouve que les bases fortes ne sont pas nécessairement dissociées.

L'existence d'acides forts dans l'acide acétique anhydre est plus douteuse (37). Cependant les mesures faites par Kolthoff (38) semblent indiquer que l'acide perchlorique est un acide fort qui réagit sur le solvant en donnant :



Le solvant étant peu ionisant, ces deux ions réagissent l'un sur l'autre selon :



En raison de sa très faible basicité un tel solvant est particulièrement indiqué pour doser les bases faibles aminées, par exemple l'urée.

b) *Solvants inertes*. — 1) La colorimétrie dans le dioxane ne nous a pas permis d'obtenir de résultats quantitatifs, faute de posséder une échelle continue d'indicateurs bicolores. La séparation qualitative du tampon trichloracétique et du tampon benzène sulfurique (qui sont respectivement jaune et rouge en présence d'hélianthine) semble indiquer que le dioxane est un solvant inerte ou très peu basique.

2) Nous nous bornerons à rappeler ici que dans le nitrobenzène le dosage des dichloracétates par l'acide chlorhydrique est possible, malgré la forte constante diélectrique du solvant (39). Ceci prouve que le nitrobenzène est un solvant inerte ou très peu basique. Il en est de même pour l'acétone (40).

B. — Mélanges de solvants et d'eau.

1) LIMITATION DE LA FORCE DES ACIDES

a) *Mélanges eau-alcool*. — Dans l'eau les acides forts sont des solutions de protons solvatés que nous désignons par la notation symbolique H_3O^+ . La base correspondante étant H_2O les solutions d'acides forts peuvent être considérées comme des solutions tampons où la base est en grand excès, hypothèse justifiée par la forme des courbes de neutralisation des acides forts en solution aqueuse.

Il nous semble possible de donner une confirmation supplémentaire de l'existence du couple H^+ solvaté-solvant par l'étude du comportement des solutions d'acides forts dans les mélanges eau-alcool.

L'eau étant plus basique que l'alcool, la force des acides est limitée

dans les mélanges eau-alcool par le couple $\text{H}_3\text{O}^+ - \text{H}_2\text{O}$. Le potentiel d'acidité des solutions d'acides forts y est donc donné par :

$$E = E_{\text{H}_3\text{O}^+} + 0,058 \log \frac{|\text{H}_3\text{O}^+|}{|\text{H}_2\text{O}|}.$$

Ajoutons pour modifier la constante diélectrique du milieu un solvant organique. L'adjonction de ce solvant diminue la concentration de l'eau (c'est-à-dire de la base) en même temps que la constante diélectrique. La variation du potentiel d'acidité des solutions d'acides forts est donc la résultante de deux phénomènes différents :

1) Les acides forts étant des acides chargés positivement (H_3O^+) leur potentiel normal augmente lorsque la constante diélectrique diminue.

2) L'activité de la base diminuant avec la constante diélectrique, le potentiel d'acidité des solutions augmente.

Le solvant étant une molécule neutre on peut confondre en première approximation activité et concentration. La concentration de l'eau dans les mélanges eau-alcool est donnée par le tableau ci-dessous :

Pourcentage d'eau.	100	50	25	5	2
Concentration de H_2O	55,5	27,7	14	2,8	1,1

A activité de l'acide constante ($|\text{H}_3\text{O}^+| = 0,1$), le potentiel d'acidité des solutions d'acides forts doit donc différer du potentiel normal du couple $\text{H}_3\text{O}^+ - \text{H}_2\text{O}$ de :

0,159	dans l'eau
0,142	dans l'alcool à 50 o/o
0,124	dans l'alcool à 75 o/o
0,084	dans l'alcool à 95 o/o
0,060	dans l'alcool à 98 o/o

Dans les solvants contenant moins de 25 o/o d'alcool, l'influence de la dilution de l'eau sur le potentiel d'acidité des solutions d'acides forts est négligeable à la limite de précision de nos mesures. La variation du potentiel normal d'acidité de ces solutions s'identifie donc à la variation du potentiel normal du couple $\text{H}_3\text{O}^+ - \text{H}_2\text{O}$ dont la courbe représentative est une droite.

Dans les solvants où la dilution de l'eau modifie le potentiel d'acidité nous utiliserons pour déterminer le potentiel normal de H_3O^+ les valeurs obtenues par extrapolation de cette droite.

Connaissant le potentiel normal, il est possible de calculer le potentiel théorique des solutions d'acides forts, compte tenu de la dilution de l'eau, et de le comparer à nos résultats expérimentaux.

Solvant	Potentiel d'acidité théorique	Potentiel d'acidité mesuré
Eau	0,220	0,220
Alcool à 50 o/o	0,255 + 0,017 = 0,272	0,265
Alcool à 75 o/o	0,300 + 0,034 = 0,334	0,320
Alcool à 95 o/o	0,360 + 0,075 = 0,435	0,420
Alcool à 98 o/o	0,380 + 0,099 = 0,479	0,480

Dans l'alcool absolu le potentiel d'acidité d'une solution d'acide fort N/10, serait d'après les mesures colorimétriques de Kolthoff (31) 0,600 v. Ceci confirme donc bien que dans les mélanges eau-alcool c'est le couple $H_3O^+ - H_2O$ qui limite la force des acides.

Remarque. — Contrairement à ce que prévoit la théorie, la pente de la droite représentative du couple H^+ solvaté-solvant est inférieure à celles des droites représentatives des autres acides chargés positivement.

b) *Mélanges eau-acétone.* — Dans l'acétone à 0,5 o/o d'eau (concentration molaire de l'eau 0,27) l'augmentation du potentiel d'acidité des solutions d'acides forts due à la diminution de la concentration de la base H_2O doit être de 0,140 v. C'est la valeur que nous avons trouvée expérimentalement. Il semble donc possible de dire que dans l'eau, les mélanges eau-alcool et eau-acétone, les acides forts sont des solutions de protons hydratés.

CHAPITRE IV

APPLICATIONS PRATIQUES

Nous avons essayé de tirer des lois générales formulées précédemment quelques nouveaux dosages acidimétriques simples en présence d'indicateurs colorés. Nous avons donc étudié le comportement de ces indicateurs dans les différents solvants.

I. — Etude des indicateurs colorés.

1^o PRINCIPE. — Soient I_A la forme acide de l'indicateur, I_B sa forme basique. Faisons réagir l'indicateur sur un couple acide-base AB. A l'équilibre $I_A + B \rightleftharpoons I_B + A$, correspond une constante apparente :

$$K'_{AI_A} = \frac{(B) (I_A)}{(A) (I_B)}.$$

S'il est possible de déterminer expérimentalement les rapports $(B)/(A)$ et $(I_A)/(I_B)$, la constante apparente est connue et dans les solvants ionisants la constante d'acidité vraie est calculable.

Le rapport des concentrations de l'acide A et de la base B participant à l'équilibre ne peut pas être déterminé exactement mais il est possible d'en avoir une valeur approchée de la façon suivante :

A un mélange de composition connue de l'acide A et de la base B ajoutons une petite quantité de la forme acide de l'indicateur. D'après l'équilibre, elle est partiellement transformée en forme basique. La même quantité de la base B est transformée en acide A. Si la concentration de B est mille fois supérieure à celle de l'indicateur, la quantité de base B transformée en acide est donc inférieure au millième de la quantité mise en solution. Le rapport des concentrations de l'acide A et de la base B est donc, à l'équilibre, égal, à 2/1 000 près, au rapport des concentrations initiales.

A cette précision, qui est celle demandée en chimie analytique, il est donc possible de calculer la constante apparente d'acidité relative du couple et de l'indicateur.

2^o MODE OPÉRATOIRE. — A) *Détermination du rapport $\frac{(I_A)}{(I_B)}$* . —

Dans les solvants organiques le domaine d'application de la loi de Beer étant limité aux très grandes dilutions, il faut utiliser pour déterminer la valeur de ce rapport une méthode colorimétrique valable même lorsque cette loi est en défaut.

Pour simplifier l'exposé de cette méthode, nous prendrons un exemple de détermination, celui de la constante d'acidité relative de l'hélianthine et de l'acide trichloracétique dans l'alcool car ce cas réunit à peu près toutes les difficultés que nous avons rencontrées au cours de nos essais.

Nous utilisons une solution contenant 30 mg. d'hélianthine par litre (soit environ 10^{-4} M) que nous diluons avec de l'acide chlorhydrique N/5 afin d'obtenir quantitativement la forme acide (rouge) et avec de la potasse N/10 pour obtenir la forme basique (jaune) ⁽¹⁾.

(1) Dans les solvants inertes où il n'existe plus de base ni acide forts, nous employons des solutions tampons des bases et des acides les plus forts, solubles dans le solvant considéré.

Nous désignerons dans ce qui suit la concentration de cette solution d'hélianthine par I_0 .

1) Nous construisons avec un spectrocolorimètre Colman les courbes d'absorption de la forme acide et de la forme basique de l'hélianthine, en fonction de la longueur d'onde. Ces deux courbes possèdent un maximum d'absorption pour les longueurs d'ondes de $425 \text{ m}\mu$ pour la forme basique et $525 \text{ m}\mu$ pour la forme acide.

2) Avec un photolorimètre Jouan nous déterminons pour la forme acide et la forme basique (fig. 9) de l'indicateur les courbes de variation de la densité optique pour les longueurs d'onde ci-dessus, en fonction de la concentration. Ce colorimètre étant équipé avec des écrans, il est impossible d'opérer à une longueur d'onde donnée,

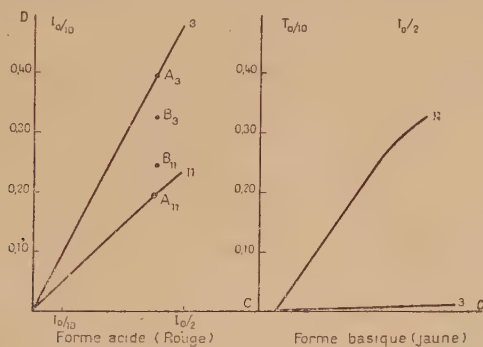


Fig. 9. — Hélianthine dans l'alcool.

et nous devons nous borner à utiliser les écrans dont le maximum d'absorption est le plus voisin possible de 425 ou $525 \text{ m}\mu$ (écrans 11 et 3 respectivement).

L'hélianthine étant dans l'alcool un indicateur très acide, avant de poursuivre les mesures il est indispensable de vérifier que les solutions d'acide chlorhydrique N/10 ne contiennent que la forme acide de l'indicateur. S'il en est ainsi, à concentration d'indicateur égale, la densité optique des solutions N/5, N/10 ou N/15 d'acide chlorhydrique doit rester la même.

Les déterminations faites dans ces conditions montrent qu'il en est bien ainsi (Points A de la fig. 9) et que la forme basique n'apparaît que dans les solutions d'acide chlorhydrique N/20 (Points B).

3) A l'aide des courbes IX nous construisons point par point le diagramme donnant la composition d'un mélange des deux formes de l'indicateur, en fonction des densités optiques déterminées avec les écrans 11 et 3. Nous désignerons par D_{11} la densité optique mesurée avec l'écran 11 et par D_3 celle mesurée avec l'écran 3.

A chaque composition du mélange correspond un point figuratif dont les coordonnées dans le plan D_{11} , D_3 sont calculables à partir des courbes IX ; réciproquement à tout point du plan correspond un mélange et un seul dont la composition est calculable à partir des courbes IX.

Lorsque l'indicateur est entièrement sous forme acide $[(I_B) = 0]$, les valeurs de la densité optique mesurée avec les écrans 11 et 3, en fonction de la concentration sont données par la figure 9. Elles permettent de construire dans le plan D_{11} , D_3 la courbe représentative de la forme acide pure de l'indicateur (courbe $I_B = 0$ de la fig. 10).

Pour une certaine valeur de la forme basique de l'indicateur $[(I_B) = \frac{I_0}{10}]$, par exemple] les densités optiques sont données par la figure 9.

$$D_{11} : 0,075 \quad D_3 : 0,002.$$

Les densités optiques étant des grandeurs additives la courbe représentative des mélanges des deux formes de l'indicateur contenant la forme basique à la concentration $\frac{I_0}{10}$, se déduit de la précédente (courbe $I_B = 0$) par une translation parallèle au vecteur $D_{11} = 0,075$, $D_3 = 0,002$ (courbe $(I_B) = \frac{I_0}{10}$ de la fig. 10).

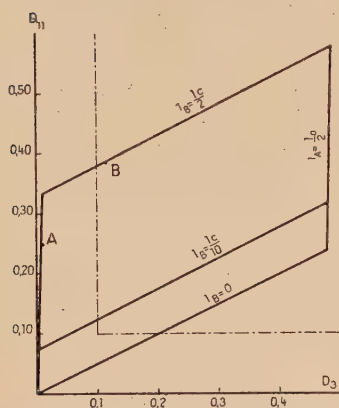


Fig. 10. — Diagramme d'étalonnage de l'hélianthine dans l'alcool.

En choisissant ainsi différentes valeurs de la concentration de la forme basique on obtient un réseau de courbes parallèles, courbes représentatives des mélanges dans lesquels $(I_B) = C^{te}$.

En imposant des valeurs fixes à la concentration de la forme acide, on construira de la même façon le réseau des courbes représentatives des mélanges dans lesquels $(I_A) = C^{te}$.

Par un point du plan D_{11} , D_3 il passe une courbe $(I_A) = C^{te}$ et une courbe $(I_B) = C^{te}$ qui déterminent la composition du mélange correspondant à ce point ⁽¹⁾.

4) Pour calculer la constante d'acidité relative de l'acide trichloracétique par rapport à l'hélianthine, nous déterminons les densités optiques D_{11} et D_3 de l'indicateur en solution dans le tampon trichloracétique N/10. Le point figuratif correspondant (point A de la

⁽¹⁾ Rappelons que ce diagramme d'étalonnage dépend de l'épaisseur de la cuve du colorimètre et qu'il n'est utilisable qu'avec la cuve qui a servi à l'établir.

fig. 10) est pratiquement situé (à la limite de précision de nos mesures) sur la courbe $I_A = 0$ du diagramme. La détermination de la constante d'acidité relative est donc impossible dans ces conditions. Il faut opérer en utilisant un mélange d'acide trichloracétique et de trichloracétate plus acide pour que l'indicateur ne soit plus uniquement sous forme basique.

En utilisant une solution d'acide trichloracétique N/10 neutralisé aux 9/10 nous avons obtenu le point B de coordonnées : $D_{11} = 18,5$, $D_3 = 11,5$, qui nous permet de calculer la constante apparente avec une précision acceptable.

En ce point les concentrations des formes acides et basiques de l'hélianthine sont :

$$(I_A) = \frac{I_0}{8,6} \quad (I_B) = \frac{I_0}{2}.$$

La concentration globale de l'indicateur étant inférieure au 1/1 000 de la concentration du tampon étudié, on peut prendre comme valeur du rapport des concentrations de l'acide et de la base :

$$\frac{(B)}{(A)} = \frac{1}{9},$$

d'où :

$$K'_{AI_A} = \frac{1}{4,3} \cdot \frac{1}{9} = 10^{-1,6}.$$

Si les coefficients d'activité sont connus il est possible d'en déduire la constante vraie.

Dans l'alcool pour une solution de force ionique 0,1 le coefficient d'activité de l'acide trichloracétique par rapport à l'hélianthine est d'environ 0,4. La constante vraie est donc :

$$K_{AI_A} = 10^{-2}.$$

3° PRÉCISION. — Dans les meilleures conditions, c'est-à-dire lorsque nous mesurons des densités optiques comprises entre 0,100 et 0,700, nos mesures sont reproductibles à 0,002 unité près. Pour qu'une constante d'activité relative soit déterminée colorimétriquement à moins de 2 o/o près il faut donc :

1° que le point figuratif de l'indicateur dans le mélange tampon étudié soit situé à l'intérieur du rectangle limité par les quatre droites (fig. 10) :

$$\begin{array}{ll} D_{11} = 0,70 & D_3 = 0,70 \\ D_{11} = 0,10 & D_3 = 0,10 ; \end{array}$$

2° que le point figuratif ne soit pas au voisinage des courbes $(I_A) = 0$ ou $(I_B) = 0$ car alors la détermination de la concentration de l'une des formes de l'indicateur n'a aucune précision, même si la densité optique est suffisamment grande.

C'est pratiquement toujours le cas, lorsque la constante d'acidité

relative que l'on cherche à mesurer est supérieure à 10^2 par rapport à l'indicateur (ou inférieure à 10^{-2}). Pour que le rapport des concentrations des deux formes de l'indicateur soit connu avec précision, il faut que ces deux termes soient du même ordre de grandeur, donc que le rapport soit voisin de 1.

L'équation $K' = \frac{(B)}{(A)} \cdot \frac{(I_A)}{(I_B)}$ montre que si la constante relative est voisine de 10^2 , il faut, pour se placer dans ces conditions, utiliser une solution du couple étudié ou $\frac{(B)}{(A)} = 10^{-2}$ (1). La précision avec laquelle est connu ce rapport diminue rapidement lorsque celui-ci devient inférieur à 10^{-2} .

Avec un même diagramme il n'est donc possible de déterminer à 3 ou 4 o/o près que les constantes apparentes comprises entre 10^{-2} et 10^2 . La difficulté pratique à laquelle nous nous heurterons, sera de trouver dans tous les solvants une gamme continue d'indicateurs dont les constantes apparentes d'acidités relatives soient inférieures à 10^4 .

4° RÉSULTATS. — Par cette méthode nous avons déterminé la constante d'acidité du bleu de bromophénol, du vert de bromocrésol, du rouge de phénol, du bleu de thymol, du rouge de méthyle et de l'hélianthine dans l'alcool à 98 et le dioxane pur.

Indicateur	Constantes d'acidité relative dans		
	l'eau	l'alcool à 98 o/o	le dioxane
Hélianthine	1,4	6,6	Peu soluble
Rouge de méthyle 1	2,5	6,5	(a)
» » 2	0,2	— 0,4	0,3
Bleu de bromophénol	0,7	1,3	1,1
Vert de bromocrésol	0,2	0,1	0,6
Rouge de phénol 1	?	5,2	(c)
» » 2	— 2,7	— 3,2	(b)
Bleu de thymol 1	3,2	5,5	(c)
» » 2	— 4,4	— 4,4	(b)
Acide acétique	0,0	0,0	0,0

(a) Trop acide pour être déterminé à l'aide du tampon trichloracétique.

(b) Trop basique pour être déterminé à l'aide des tampons d'hexaméthylèneimine ou de pipéridine.

(c) La forme acide étant incolore et l'indicateur peu soluble, il est pratiquement impossible de déterminer la constante d'acidité relative.

(1) Ceci suppose que l'on a au préalable vérifié que l'acide n'est pas associé dans le solvant utilisé.

Dans l'alcool nous avons calculé les constantes vraies à partir des constantes apparentes à l'aide des coefficients d'activité déterminés par Kolthoff (31).

Ce tableau montre que le comportement des indicateurs est très différent suivant leur structure.

1) *Colorants azoïques :*

a) La variation de la constante d'acidité de l'hélianthine est comparable à celle d'un acide chargé positivement ;

b) Comme l'a montré Kolthoff le rouge de méthyle existe sous trois formes (31) : la forme acide (rouge), la forme neutre (orange), la forme basique (jaune).

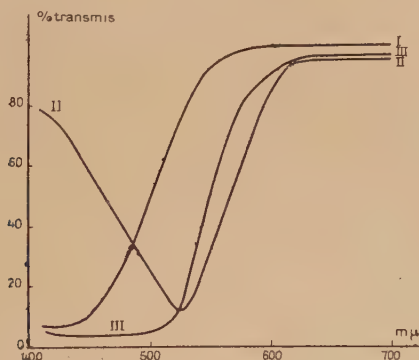


Fig. 11. — Courbe d'absorption du rouge de méthyle dans le dioxane.

I : Forme jaune.

II : Forme rouge.

III : Forme orange.

En effet la forme orange n'est pas un mélange des formes rouge et jaune, mais une forme pure. C'est ce que montrent les courbes d'absorption en fonction de la longueur d'ondes, que nous avons construites dans l'alcool et dans le dioxane. Pour les longueurs d'ondes comprises entre 475 et 485 $m\mu$ il devrait y avoir, si la forme orange était un mélange des deux autres formes, un minimum d'absorption alors que la courbe présente dans les deux solvants un maximum d'absorption (fig. 11).

Alors que la constante d'acidité de la forme neutre est pratiquement indépendante de la constante diélectrique, celle de la forme acide varie de la même façon que la constante d'un acide chargé positivement.

2° Phtaléines :

Les phtaléines ont dans l'eau trois zones de virage : l'une en milieu acide fort concentré, l'autre (celle habituellement utilisée) pour les valeurs du pH comprises entre 1 et 13 suivant la phtaléine étudiée, la troisième en solution de soude concentrée (41). Il est possible de donner dans l'eau le tableau de coloration suivant :

Indicateurs	Coloration dans les solutions de			
	Soude 10 N	pH compris entre 1 et 13		Acide sulfurique 20 N
Thymolphtaléine	mauve	bleu	incolore	rouge
Phénolphtaléine	incolore	rouge	incolore	saumon
Bleu de bromophénol.	violet	bleu	jaune	rose
Bleu de thymol	bleu (4)	bleu	jaune	rouge
Bleu de bromothymol	violet	bleu	jaune	rose
Vert de bromocrésol	bleu (4)	bleu	jaune	mauve

(4) La forme violette semble exister dans les milieux encore plus concentrés en soude.

Tous ces changements de couleurs étant réversibles il ne s'agit pas de destruction de la molécule.

Ces différents virages peuvent être observés dans des solvants autres que l'eau.

1) Le virage en milieu alcalin n'est pas observable en solution diluée dans l'alcool, mais il est visible dans les solutions de bases pures dans le dioxane.

Exemple. — Le vert de bromocrésol et le bleu de bromophénol sont bleus dans les solutions d'hexaméthylèneimine ou de pipéridine pures (forme basique). Mais dès que l'on neutralise partiellement la base, la coloration vire au violet (forme intermédiaire).

2) Dans le dioxane toutes les phtaléines virent dans les solutions d'acide trichloracétique ou d'acide benzène sulfurique. Dans l'alcool la solution d'acide chlorhydrique N/100, le rouge de phénol vire du jaune au rouge.

La constante d'acidité de la forme jaune des phtaléines sulfonées est pratiquement indépendante de la constante diélectrique du solvant. Il semble donc qu'elle se comporte comme un acide non chargé. C'est ce que confirment les déterminations expérimentales du potentiel normal de l'acidité correspondante de la phénolphtaléine (forme incolore virant au rouge en milieu alcalin), dans les mélanges

eau-alcool ⁽¹⁾. Au contraire la constante d'acidité de la forme la plus acide augmente lorsque la constante diélectrique diminue, comme s'il s'agissait d'acides chargés positivement.

Les mesures colorimétriques de la force des indicateurs colorés dans le métacrésol, faites par Brønsted, conduisent aux mêmes conclusions (42).

II. — Choix du solvant pour un dosage acidimétrique.

Grâce aux règles que nous avons précédemment énoncées, il est possible de choisir *a priori* le solvant le mieux approprié à chaque type de dosage.

L'emploi des solvants organiques permet :

- 1) de doser les acides et les bases organiques insolubles dans l'eau,
- 2) grâce aux variations de force des acides en fonction de la constante diélectrique du solvant, de titrer des acides ou des bases trop faibles pour être dosés dans l'eau.

Nous distinguerons donc deux cas suivant que la constante diélectrique du solvant intervient ou non dans les possibilités de titrage.

1) Dosage des acides faibles par les bases fortes.

DOSAGE DES AMINES PAR LES ACIDES FORTS

Les monoacides faibles et les bases fortes appartiennent au même groupe de couples acides-bases (groupe non chargé). Il en est de même des amines et des acides forts (groupe chargé positivement). La possibilité de titrage des acides faibles par les bases fortes ou des amines par les acides forts est donc indépendante du solvant. Seules des considérations sur les solubilités peuvent nous guider dans le choix du solvant.

2) Dosage des sels d'acides faibles par un acide fort.

DOSAGE DES SELS D'AMINE PAR UNE BASE FORTE

Les sels d'acides faibles et les acides forts appartenant à des couples acides-bases de types différents, les possibilités de titrage des sels d'acides faibles par un acide fort dépendent du solvant. Il en est de même du titrage des sels d'amines par une base forte. Bien que les raisonnements conduisant au choix du meilleur solvant soient identiques dans les deux cas, nous distinguerons pratiquement :

(1)	D	1/D	E'
	27,5	3,64	— 0,265
	43,5	2,30	— 0,280
	47,5	1,95	— 0,280
	64,5	1,55	— 0,280

a) DOSAGE DES SELS D'ACIDES FAIBLES

Nous n'étudierons ici que le cas des sels de monoacides ou des sels acides de diacides (c'est-à-dire les bases du premier groupe). Les sels minéraux de ces acides étant rarement solubles dans les solvants organiques purs il est nécessaire d'utiliser comme solvants des mélanges eau-solvants organiques relativement riches en eau. Il nous semble donc intéressant de déterminer à partir de quel pourcentage minimum de solvant organique le dosage d'un sel d'acide faible par un acide fort est quantitatif.

Construisons expérimentalement la courbe de variation du potentiel d'acidité des solutions d'acide fort⁽¹⁾, à la concentration utilisée, en fonction de la constante diélectrique du solvant, et celle du potentiel normal apparent de l'acide dont nous voulons doser le sel (fig. 7). Pour que le dosage soit quantitatif à 0,2 o/o près il faut que la différence de ces deux potentiels soit supérieure à 0,32 v.

Nous déterminons sur la figure la valeur correspondante de l'inverse de la constante diélectrique. Nous en déduisons facilement, à l'aide des courbes donnant la constante diélectrique en fonction de la composition du mélange, le pourcentage minimum de solvant organique nécessaire.

Pour les mélanges des mêmes solvants ce pourcentage dépend :

- 1) de la force de l'acide dont on dose le sel,
- 2) de la concentration à laquelle on doit opérer,
- 3) de la précision que l'on veut obtenir puisque la différence des potentiels apparents ne doit être que de 0,24 v., si on désire doser le sel à 1 o/o près.

Nous avons groupé les résultats que l'on peut déduire de nos déterminations expérimentales dans les tableaux ci-dessous :

<i>Dosage des sels d'acides aussi faibles ou plus faibles que l'acide acétique.</i>				
Solvant	Pourcentage d'eau maximum pour doser à			
	± 1 o/o en solution		$\pm 0,2$ o/o	
	N/10	N/100	N/10	N/100
Acétone . . .	73 (D = 68)	48 (D = 52)	33 (D = 42)	21 (D = 34)
Alcool . . .	54 (55)	28 (41)	17 (33)	5 (27,5)
Dioxane . . .	78 (61)	60 (45)	45 (32)	30 (18)

(1) Voir l'explication de la forme de cette courbe p. 235.

Dosage des sels d'acides aussi faibles ou plus faibles que l'acide formique.

Solvant	Pourcentage d'eau maximum pour doser à ± 1 o/o en solution $\pm 0,2$ o/o			
	N/10	N/100	N/10	N/100
Acétone	41 (D=47)	25 (D=37)	20 (D=33)	13 (D=29)
Alcool.	24 (36,5)	7 (28,5)	5 (27,5)	—
Dioxane	40 (38,0)	33 (22,0)	25 (16)	15 (9,0)

Dosage des sels d'acides aussi faibles ou plus faibles que l'acide monochloracétique.

Solvant	Pourcentage d'eau maximum pour doser à ± 1 o/o en solution $\pm 0,2$ o/o			
	N/10	N/100	N/10	N/100
Acétone	25 (D=37)	17 (D=31,5)	15 (D=30)	8 (D=26)
Alcool.	9 (29,5)	2 (26)	—	—
Dioxane	33 (22)	22 (14)	10 (1)	5 (1)

(¹) Le fonctionnement de l'électrode de verre en milieu très acide étant incertain dans les solvants riches en dioxane, ces résultats ne sont que des indications sur l'ordre de grandeur des quantités d'eau acceptables.

Dosage des sels d'acides aussi faibles ou plus faibles que l'acide dichloracétique.

Solvant	Pourcentage d'eau maximum pour doser à ± 1 o/o en solution $\pm 0,2$ o/o			
	N/10	N/100	N/10	N/100
Acétone	12 (D=28)	8 (D=26)	7 (D=25)	5 (D=24)
Alcool	—	—	—	—
Dioxane	10 (1)	5 (1)	—	—

Ces tableaux montrent que les sels d'acides plus forts que l'acide dichloracétique ne sont pratiquement plus dosables par les acides forts dans les solvants contenant de l'eau.

Dans la mesure où ils sont solubles dans les solvants anhydres, il existe des possibilités de titrage.

b) DOSAGE DES SELS D'AMINES

Les sels minéraux des amines étant rarement solubles dans les solvants organiques purs, il faut utiliser pour les mettre en solution des solvants contenant de l'eau. Il nous semble donc intéressant de déterminer à partir de quel pourcentage minimum de solvant organique le dosage d'un sel d'amine par une base forte est quantitatif.

Le principe de la détermination de ce pourcentage est le même que dans le cas des acides faibles, mais la courbe représentative du potentiel d'acidité des solutions de bases fortes est pratiquement inaccessible à l'expérience et doit être déduite par calcul de la valeur du produit ionique du mélange solvant (36).

Ces courbes nous permettent d'en déduire les résultats, condensés dans les tableaux suivants :

<i>Dosage des sels de base aussi faibles ou plus faibles que l'ammoniaque.</i>				
Solvant	Pourcentage d'eau maximum pour doser à ± 1 o/o en solution $\pm 0,2$ o/o			
	N/10	N/100	N/10	N/100
Acétone . . .	73 (D=68)	57 (D=58)	45 (D=50)	33 (D=47)
Alcool . . .	74 (67)	30 (40)	22 (36)	6 (28)
Dioxane . . .	77 (60)	57 (43)	45 (32,5)	32 (21)

<i>Dosage des sels de bases aussi faibles ou plus faibles que l'hexaméthylèneimine.</i>				
Solvant	Pourcentage d'eau maximum pour doser à ± 1 o/o en solution $\pm 0,2$ o/o			
	N/10	N/100	N/10	N/100
Acétone . . .	37 (D=45)	30 (D=40)	19 (D=33)	12 (D=28)
Alcool . . .	10 (D=30)	—	—	—
Dioxane . . .	43 (30)	25 (17)	—	—

IV. — Exemples.

Ces règles nous ont permis d'établir *a priori* les meilleures conditions de dosage des sels d'ammonium, des savons de bases fortes et faibles en solution hydroalcoolique (43), ainsi que le dosage des traces de savons dans les huiles raffinées (44). Elles nous ont également permis de proposer un mode opératoire de dosage des benzoates dans les mélanges eau-dioxane, et les conditions de séparation des deux acidités d'un diacide (39).

BIBLIOGRAPHIE

1. J. N. BRONSTED. — *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1923, **42**, 718; *Chem. Reviews*, 1928, **5**, 231; *Z. Phys. Chim. A*, 1934, **169**, 52; *J. Phys. Chem.*, 1936, **30**, 377.
2. G. N. LEWIS. — *J. Franklin Inst.*, 1938, **226**, 293.
LEWIS-BIGEISEN. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1943, **65**, 1144.
LEWIS-SEABORG. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1939, **61**, 1886, 1894; 1940, **62**, 2122.
W. F. LUDER. — *Chem. Reviews*, 1940, **26**, 547; *J. Chem. Education*, 1942, **19**, 24.
3. CHARLOT-WOLFF-LACROIX. — *Anal. Chim. Acta*, 1947, **2**, 73.
4. K. CRUSE. — *Z. Electrochemie*, 1940, **45**, 571.
SCHATTENSTEIN-WIKTOROW. — *Acta Physico-Chim. USSR*, 1937, **7**, 401.
5. I. M. KOLTHOFF. — *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1930, **49**, 401.
6. G. SCHWARZENBACH. — *Helv. Chim. Acta*, 1933, **16**, 522.
7. W. F. K. WYNNE-JONES. — *Proc. Roy. Soc. (London)*, 1933, A **140**, 440.
M. KILPATRICK. — *Trans. Electrochem. Soc.*, 1937, **72**, 95.
8. G. SCHWARZENBACH. — *Helv. Chim. Acta*, 1930, **13**, 870.
9. O. GRAEFFITHS. — *J. Chem. Soc.*, 1938, 819.
10. N. BJERRUM. — *Chem. Reviews*, 1935, **1**, 277.
WOOTEND-HAMMETT. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1935, **57**, 2289.
11. LYKKEN-PORTER-RULIFSSON TUEMMLER. — *Ind. Eng. Chem. (Anal. Ed.)*, 1944, **16**, 219.
12. HALL-WERNER. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1928, **50**, 2367.
13. GOODHUE-HIXON. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1935, **57**, 1688.
KOLTHOFF-GUSS. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1940, **62**, 249.
14. RUST-HARTLEY. — *Proc. Roy. Soc. (London)*, 1929, A **126**, 84.
15. KILPI-NERETOJA. — *Z. Phys. Chem.*, 1936, A **177**, 116-442.
16. N. F. HALL. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1930, **52**, 5115.
17. G. SCHWARZENBACH. — *Helv. Chim. Acta*, 1930, **13**, 896.
18. W. C. MOORE. — *Trans. Electrochem. Soc.*, 1937, **72**, 104.
19. MELLOR-MALEY. — *Nature (London)*, 1947, **159**, 370.
20. A. GEMANT. — *J. Chem. Phys.*, 1942, **10**, 723.

- FUOSS-KRAUSS. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1933, **55**, 1019.
21. WALDEN-HILGERT. — *Z. Phys. Chem.*, 1933, A **165**, 241.
22. MINNICK-KILPATRICK. — *J. Phys. Chem.*, 1939, **33**, 259.
23. WOOTEND-HAMMETT. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1935, **57**, 2289.
24. E. VELLINGER. — *Comptes Rendus*, 1932, **194**, 1820.
25. E. WIBERG. — *Z. Phys. Chem.*, 1936, **171**, 1.
G. SCHWARZENBACH. — *Helv. Chim. Acta*, 1930, **13**, 870.
LAMERE-DOWN. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1931, **53**, 888.
HALL-WERNER. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1928, **50**, 2367.
F. H. VERHOECK. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1936, **58**, 2577.
26. GOODHUE-HIXON. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1935, **57**, 1688.
M. DOLE. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1932, **54**, 3095.
27. LA MERE-DOWN. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1933, **55**, 1840.
28. ATEN-BOERLAGE. — *Rec. Trav. Chim. Pay-Bas*, 1933, **52**, 1046.
29. GRAFFUNDER-HEYMANN. — *Z. Phys.*, 1931, **72**, 744.
30. HAMMETT-DEYRUP. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1932, **54**, 2-21-4939.
L. P. HAMMETT. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1928, **50**, 2666.
31. KOLTHOFF-GUSS. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1940, **62**, 249; 1939, **61**, 330;
1938, **60**, 2516.
32. FUOSS-KRAUSS. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1933, **55**, 1019.
33. A. GEMANT. — *J. Chem. Phys.*, 1942, **10**, 723.
34. S. LACROIX. — *Anal. Chim. Acta*, 1947, **2**, 260.
35. J. N. BRONSTED. — *J. Phys. Chem.*, 1936, **30**, 377.
36. KILPI-WARSILA. — *Z. Phys. Chem.*, 1936, A **177**, 427.
37. BANDEL-BLUMRICH. — *Z. Angew. Chem.*, 1941, **54**, 374.
38. I. M. KOLTHOFF. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1934, **56**, 1007.
39. J. P. WOLFF. — *Anal. Chim. Acta*, 1947, **2**, 90.
40. ISMAILOV-BELGOVA. — *J. Gen. Chem. USSR*, 1938, **9**, 598.
41. G. SCHWARZENBACH. — *Z. Electrochemie*, 1941, **47**, 40.
42. J. N. BRONSTED. — *Z. Phys. Chem.*, 1934, A **169**, 361.
43. J. P. WOLFF. — *Ind. Corps Gras*, 1945, **1**, 36.
44. J. P. WOLFF. — *Oléagineux*, 1948, **3**, 197.

(Laboratoire de Chimie Analytique, École Supérieure
de Physique et de Chimie de la Ville de Paris)

ÉTUDE SUR LA VITESSE DE DISSOLUTION DES SELS CRISTALLISÉS ^(*)

Par MAURICE DAVION

INTRODUCTION

Le phénomène de dissolution est un cas de transformation en système hétérogène : la dissolution proprement dite s'accompagne d'une diffusion des ions à travers le solvant, et ce dernier processus, généralement lent, conditionne la vitesse du phénomène. Bien qu'il n'y ait pas réaction chimique, les particules diffusantes ne sont pas composées des seuls ions formant le réseau cristallin, car il se produit une solvation de ces ions et, éventuellement, une solvolyse.

Noyes et Whitney en 1897 (1), étudiant la dissolution d'acide benzoïque fondu, dans l'eau et dans des solutions aqueuses de ce corps, établirent la relation :

$$\frac{dm}{dt} = (C - c) \times \text{const} \quad (1)$$

valable si le solvant est constamment homogène; une agitation suffisante est nécessaire.

dm : perte de poids du solide pendant le temps dt ;

C : concentration de la solution saturée ;

c : concentration de la solution à l'instant t

(C et c sont exprimées en grammes pour 1 cm³ de solution).

Wildermann (2) a revendiqué la paternité de cette loi, et récemment un auteur russe l'a attribuée à l'un de ses compatriotes : Choukarev (3).

En 1900, Bruner et Tolloczko (4) précisèrent que la perte de poids est proportionnelle à la surface libre du solide, la formule (1) prenant la forme :

$$\frac{dm}{dt} = KS(C - c) \quad (2)$$

Plus tard (1907), ces mêmes auteurs (5) par des mesures faites sur

(*) Thèse d'Ingénieur-Docteur soutenue à Paris le 23 mai 1952.

des cristaux naturels de NaCl étendirent la validité de cette loi à des corps plus solubles que ceux utilisés jusqu'alors.

Cependant, les tentatives faites à cette époque pour expliquer le phénomène se heurtèrent à de nombreuses difficultés; deux théories étaient en présence.

Alors que Wildermann (2) considère le phénomène comme analogue aux réactions monomoléculaires, Nernst (6), reprenant les idées de Noyes et Whitney (1), expose en 1904 une théorie de la cinétique de la dissolution, qu'il étend à toutes les réactions chimiques et électrochimiques dans les systèmes solide-liquide. Cet auteur admet que la dissolution proprement dite est quasi-instantanée et que la vitesse observée est uniquement déterminée par la diffusion naturelle : le solide est entouré d'une couche limite d'épaisseur δ , insensible au brassage imposé au liquide et à travers laquelle la composition passe de la valeur C au contact du solide, à la valeur c dans la masse du solvant. En première approximation, on peut admettre que grad. c est constant le long de la normale à la surface du solide. L'application de la loi de la diffusion conduit à l'expression :

$$\frac{dm}{dt} = DS \text{ grad. } c = DS \frac{C - c}{\delta} \quad (3)$$

D est le coefficient de diffusion du soluté dans le solvant.

Cette théorie est restée classique; la relation entre K et D qui en découle :

$$K = D/\delta \quad (4)$$

permet d'expliquer que K varie avec l'agitation, en supposant que δ dépend de l'intensité de celle-ci. Mais elle ne permet pas d'explicitier la relation de K avec la vitesse d'agitation.

D'autre part, les recherches expérimentales entreprises dans le but d'étudier cette dernière corrélation aboutirent à des résultats divergents : une relation de la forme :

$$K = aV^n \quad (5)$$

où V caractérise la vitesse d'agitation étant posée, divers chercheurs aboutirent à des valeurs de n variant du simple au double, ce qui est inadmissible.

Selon la théorie de Berthoud (7)-Valeton (8), reprise par Friedel (9), les phénomènes de dissolution et de cristallisation sont à la fois sous la dépendance de la diffusion et des propriétés vectorielles des cristaux. On suppose à l'encontre de Nernst que la solution au contact du solide n'est pas saturée, mais possède une concentration c_1 , intermédiaire entre C et la concentration de l'ensemble du liquide c_2 . La diffusion s'effectue selon le modèle de Nernst à l'intérieur d'une couche où la concentration passe de la valeur c_1 à la valeur c_2 . En

admettant que la vitesse de dissolution ou de cristallisation est de la forme $k(C - c_1)$, on a :

$$\frac{dm}{dt} = \frac{k \cdot D/\delta}{k + D/\delta} S(C - c_2) \quad (6)$$

on voit que :

$$\frac{1}{K} = \frac{1}{k} + \frac{1}{D/\delta} \quad (7)$$

En conséquence, si δ tend vers zéro lorsque la vitesse d'agitation croît, K a pour valeur limite k ; de plus, les vitesses de dissolution pour diverses faces d'un même cristal peuvent être différentes si $\frac{1}{k}$ n'est pas négligeable devant $\frac{1}{D/\delta}$ (l'autre cas nous ramène à la théorie de Nernst).

Par suite de la faible précision des mesures, les résultats obtenus sont contradictoires. Récemment (1948), Tovbin et Baram (10) étudiant la dissolution de NaCl en monocristaux, montrent (mesures conductimétriques) que K tend bien vers une limite et que sa valeur dépend bien de la « direction » de la surface utilisée, mais leurs résultats, peu précis, n'ont pas un caractère de certitude.

D'autre part, la connaissance du mécanisme de transport de matière dans les fluides s'est enrichie des progrès faits dans l'étude de la convection de la chaleur par utilisation des théories modernes de l'hydrodynamique.

Transport de chaleur et transport de matière par un fluide sont deux phénomènes similaires. En effet, les relations différentielles de base qui leur correspondent, loi de Fourier et loi de Fick, respectivement, ont la même forme. La diffusion de la matière, comme la convection de la chaleur, est liée intimement et de façon complexe à la répartition des vitesses au voisinage du solide.

Aussi, a-t-on été amené à différencier la « diffusion moléculaire », produite par le seul mouvement thermique, et la « diffusion par courants fluides ». Pour cette dernière, on distingue la « diffusion libre » quand ces courants sont produits par des différences de densité, et la « diffusion forcée » quand ils sont dus à une agitation imposée.

Il est possible d'appliquer à la cinétique de la dissolution les méthodes d'étude de la transmission de la chaleur; les travaux ont été faits en considérant que la vitesse de dissolution est uniquement régie par la diffusion, et, par conséquent, indépendante de la nature de la face qui se dissout.

Déjà, Boselli en 1911 (11) avait adapté à la dissolution les résultats obtenus par Boussinesq (12) dans ses travaux sur le transport de chaleur dans les fluides parfaits.

L'étude de la dissolution de solides dans les fluides visqueux peut être abordée sous une forme générale à partir de considérations d'analyse dimensionnelle. Si l'on suppose par exemple que le phénomène est uniquement conditionné par la diffusion forcée, les facteurs dont dépend la constante de vitesse K , sont :

V : vitesse du mouvement relatif fluide-solide ;

D : coefficient de diffusion du soluté dans le solvant ;

ν : viscosité cinématique du fluide (ν est égal au rapport de la viscosité dynamique au poids spécifique) ;

l : longueur caractéristique de l'appareil.

La relation entre ces 5 grandeurs peut prendre la forme :

$$\frac{Kl}{D} = A \left(\frac{Vl}{\nu} \right)^{\alpha} \left(\frac{\nu}{D} \right)^{\beta} \quad (8)$$

On retrouve ainsi le nombre de Reynolds $\frac{Vl}{\nu}$ qui intervient dans la convection de la chaleur. Le terme $\frac{Kl}{D}$ correspond au nombre de Biot-Nüsselt et le terme $\frac{\nu}{D}$ correspond au nombre de Prandtl ; on le nomme, ici, nombre de Schmidt.

A , α et β sont trois constantes sans dimensions auxquelles la seule analyse dimensionnelle ne fixe pas de valeurs numériques. Toutefois, une théorie plus complète permet de leur assigner des valeurs définies. Pour un écoulement laminaire, il est possible d'intégrer dans quelques cas particuliers les équations différentielles de base et d'obtenir une équation reliant numériquement le coefficient de transport de matière — ici, vitesse de dissolution — aux autres facteurs. Le calcul a été effectué par Pohlhausen (13) pour la convection de la chaleur dans le cas d'un courant fluide parallèle à une plaque plane. Eckert (14) a étendu ces résultats par un calcul approché au cas d'une plaque plane, inclinée par rapport à la direction du courant fluide. D'autre part, Lévêque (15) a traité le cas de l'écoulement laminaire en régime établi dans une conduite cylindrique.

L'application de ces théories à la cinétique de la dissolution est très récente. Le travail le plus significatif est celui de Linton et Sherwood (1950) (16) qui étudient la dissolution des parois internes de tubes constitués par la juxtaposition de petits cylindres de matériaux peu solubles dans l'eau (acides benzoïque et cinnamique, β -naphtol). Ils retrouvent la formule de Lévêque dans le cas de l'écoulement laminaire. Pour l'écoulement turbulent, la trop grande dispersion des résultats ne permet pas de les rapporter à une loi déterminée. Citons aussi van Krevelen et Krekels (1948) (17) qui étudient la dissolution de lits de particules peu solubles par écoulement du solvant

dans une colonne et effectuent un rapprochement avec des phénomènes d'évaporation sous courant gazeux.

Ces travaux, effectués dans l'esprit du *Chemical engineering*, ne sont pas orientés vers une analyse rigoureuse du phénomène. Ils postulent que la vitesse de dissolution est uniquement régie par la diffusion, et, donc, indépendante de la nature de la face en dissolution, ce qui aurait dû être prouvé. En conséquence, les phases solides utilisées, obtenues par compression ou fusion, ne sont pas définies cristallographiquement; seuls, d'ailleurs, des corps peu solubles sont étudiés. En général, la précision des mesures et la définition des conditions opératoires sont insuffisantes; de plus, les dispositifs expérimentaux, adaptés d'études d'autres phénomènes, se prêtent plus ou moins bien à celle de la vitesse de dissolution.

Le travail de Wagner (1949) (18) sur la diffusion libre mérite d'être retenu. Il utilise une formule de Schmidt et Beckmann (19) relative à la convection libre, et retrouve, pour la dissolution de lamelles de NaCl taillées suivant les plans (100), verticales et immobiles dans un liquide calme, la quantité de sel dissoute par unité de temps avec une bonne approximation.

Les contradictions qui subsistent entre les conclusions de différents chercheurs montrent que le phénomène de dissolution est encore mal connu. Ceci tient aux difficultés rencontrées pour sa définition correcte et pour la réalisation de mesures précises. Les résultats ne permettent pas de savoir si la dissolution s'identifie à un processus de diffusion ou si le phénomène est influencé par l'orientation de la face étudiée, ce qui le distinguerait de l'évaporation des liquides et de la convection de la chaleur.

Dans le but de combler ces importantes lacunes, nous avons envisagé la dissolution des cristaux dans toute sa généralité, c'est-à-dire en étudiant sa dépendance avec la vitesse de diffusion et la nature de la surface soluble. En conséquence, chaque mesure a été faite en n'offrant à la dissolution qu'une seule face, exception faite de quelques essais réalisés sur des échantillons polycristallins. La technique utilisée permet de préserver le plus possible cette face au cours de la dissolution afin de pouvoir opérer sur des cristaux très solubles.

Une première partie de notre travail analyse le phénomène à l'aide de la théorie de la diffusion convective, pour un cas simple de diffusion forcée. Nous avons mesuré, pour des sels dont le réseau cristallin appartient au système cubique, les vitesses de dissolution de faces parallèles à un plan principal.

Une deuxième partie cherche à préciser l'importance de l'orientation cristallographique de la face en voie de dissolution.

Nous allons étudier, au préalable, les dispositifs opératoires ainsi que le problème du calcul des constantes de vitesse à partir des résultats expérimentaux, problème posé par l'évolution de la surface au cours de l'opération.

CHAPITRE PREMIER

MODE OPÉRATOIRE

Généralités.

Le calcul des constantes de vitesse à partir des résultats de mesures ne peut être fait que si l'on connaît une forme intégrale de la loi de Noyes donnant l'évolution de la concentration du solvant ou du poids du cristal en fonction du temps. D'après la théorie du transport de matière par diffusion, la « constante » K varie avec les caractères du solvant (densité, viscosité), la grandeur et la forme du cristal. Par conséquent, si le cristal se dissout notablement dans une quantité restreinte de solvant, il faudra tenir compte de tous ces facteurs dans l'intégration.

Différentes formes approchées de l'intégrale de la loi de Noyes ont été ainsi calculées (20-21-22-23-24), en vue d'étudier l'efficacité d'un dispositif d'agitation par détermination de la vitesse de dissolution de poudres tamisées. Citons, parmi ces formes, la « loi de la racine cubique » de Hixson et Crowell (21) qui a une certaine notoriété. Cependant, tous ces calculs, malgré leur complication, sont erronés, parce qu'ils ignorent le fait que K varie au cours de la dissolution avec la grandeur des cristaux.

Mais on peut se borner à un cas particulier : dissolution limitée d'un gros cristal dans un grand volume de solvant ; la composition de celui-ci n'est pas modifiée, K peut être considéré comme invariable et déduit de la diminution de poids du cristal. Le dispositif expérimental correspondant à ce cas particulier nous a donné toute satisfaction.

Les monocristaux utilisés dans ce travail provenaient de plusieurs sources : cristallisation après fusion du sel : chlorures de sodium et de potassium, fluorure de lithium, en provenance de l'O. N. E. R. A. ; évaporation isotherme lente d'une solution saturée : chlorate de sodium et alun de potassium ; origine naturelle : gypse monocristallin et gypse saccharoïde provenant de la collection du Muséum ⁽¹⁾.

Afin d'étudier le phénomène selon une direction cristallographique déterminée, une seule face est soumise à l'action du solvant, les autres étant protégées par une laque cellulosique. D'autre part, il est

(1) Nous prions M. le Professeur OrceI, qui a mis si amicalement ces cristaux à notre disposition, d'accepter l'expression de nos remerciements.

ainsi possible de reconstituer par polissage la même surface après dissolution et de faire ainsi toute une série de mesures dans des conditions identiques.

Dispositifs utilisés.

Rappelons que la vitesse de diffusion des ions dissous est uniquement due à une agitation imposée (diffusion forcée). En dehors des parties avoisinant le solide, la masse du fluide doit être, en outre, homogène.

Les différents procédés utilisés pour obtenir ce résultat peuvent se ramener à trois modes opératoires :

1° écoulement à vitesse constante du solvant le long d'un cristal fixe ;

2° brassage du solvant par un agitateur, le cristal restant immobile ;

3° agitation du solvant par déplacement du cristal lui-même.

Le dispositif (2), très souvent utilisé, ne permet de connaître que la vitesse de l'agitateur qui a peu de rapport avec le mouvement du fluide au voisinage du solide ; ceci peut conduire à de très graves erreurs : ainsi Tovbin et Baram (10) ont cru montrer l'existence d'un maximum de la vitesse de dissolution de NaCl lorsque l'intensité d'agitation croît, alors que le domaine des valeurs de K obtenues dans notre travail dépasse très largement ce soi-disant maximum sans paraître tendre asymptotiquement vers une limite supérieure.

Nous avons utilisé les méthodes (1) et (3) qui ne présentent pas ces inconvénients et le procédé par déplacement du cristal nous a conduit au mode opératoire le plus simple et le plus précis. Nos mesures ont presque toujours utilisé cette dernière méthode : voici sa description (fig. 1 a).

La face non protégée du cristal C (dimensions voisines de 20×20 mm.) tourne dans le liquide normalement à son plan. Ce résultat est obtenu en fixant le cristal dans une pince de Mohr M dont l'extrémité filetée est vissée au bout d'un bras de levier B, lui-même entraîné par un axe de rotation A. Ce dispositif, très simple, n'est pas directement applicable, car les déplacements verticaux de l'axe de rotation qui commandent le début et la fin de l'expérience sont entraînés par la courroie qui entraîne la poulie P. Cette difficulté a été levée en ne fixant pas la poulie sur l'axe, celui-ci étant entraîné en position basse par un embrayage conique. Ce dispositif, original pensons-nous, permet une détermination précise de la durée de l'opération.

Il sera intéressant de rapprocher les résultats obtenus par ce procédé des conclusions auxquelles Eckert (14) a abouti par voie théorique. Eckert envisage le cas d'une plaque d'envergure infinie alors

que nos mesures portent sur une surface carrée. Cependant, un résultat important s'étend à nos conditions expérimentales : lorsque la surface est perpendiculaire au courant fluide, le coefficient de transport de chaleur (ou de matière) est constant en tout point de la surface. Cela résulte des mesures de Brun et Roux (25) sur la convection

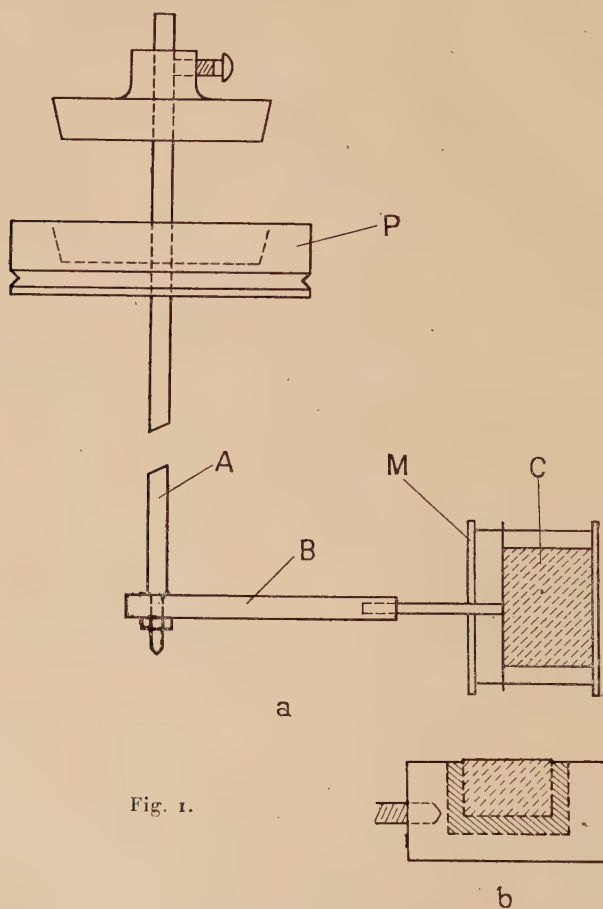


Fig. 1.

d'une plaque plane placée dans un courant d'air sous diverses incidences. Ceux-ci ont montré que dans le cas d'une plaque perpendiculaire au courant fluide, le coefficient de convection est constant le long d'une ligne médiane de la plaque. Comme la direction du courant fluide est parallèle à l'axe de révolution de notre système cristal-solvant, ce résultat vaut pour tout point du cristal.

Tout ceci n'est évidemment pas valable aux environs des arêtes du

cristal. Là, les conditions hydrodynamiques sont différentes : la vitesse du fluide est accrue et ceci se traduit par un arrondissement des bords.

Cet appareillage a été utilisé de deux façons : dissolution du cristal dans un bécher de 2 l. en pyrex contenant 500 cm³ de solvant pour les solvants autres que l'eau ; dissolution dans la cuve thermostatique de dimensions : 30 cm. de hauteur sur (50 × 35) cm² de surface de base.

Préparation du cristal. — La face qui a subi la dissolution est reconstituée par frottement sur un abrasif doux : papier de verre 000 recouvert de la poudre du même sel. Le cristal est lavé à l'éther de pétrole, séché et pesé.

Les faces du cristal sont ensuite recouvertes d'une laque cellulosique, à l'exception de la face polie ; les faces adjacentes sont découpées du côté de celle-ci sur une largeur qui peut atteindre 0,7 mm. pour les cristaux à grande vitesse de dissolution, ceci pour éviter qu'au cours de l'essai le vernis ne vienne se rabattre sur la face découverte.

Le cristal, une fois sorti de l'eau, est essuyé immédiatement avec du coton hydrophile, dégagé de la pince de Mohr, débarrassé de son vernis par l'acétone (il faut opérer avec ménagement, certains sels présentant une faible solubilité dans ce solvant), séché et pesé.

Malgré les précautions prises, le polissage de la face cristalline après dissolution ne reproduit pas exactement le plan cristallographique de départ. Cependant, ainsi qu'il ressort des conclusions tirées des résultats du chapitre III, ce fait ne présente aucun inconvénient.

Procédé de calcul de K.

La surface du cristal se modifiant au cours de la mesure, la constante K n'est pas liée directement à la perte de poids Δm . Si S dépendait d'une manière connue de Δm , il serait possible d'obtenir une équation intégrable et de relier ainsi K à Δm . Mais les arrondissements des arêtes et des sommets qu'on ne peut négliger dans une étude couvrant un grand domaine de vitesses de dissolution rendent ce procédé inapplicable.

Courbe d'étalonnage. — L'étude de la variation de la perte de poids au cours du temps montre, dans le cas le plus fréquent, une diminution progressive de la vitesse apparente, due à la modification de la surface (diagramme fig. 2). La tangente à l'origine de cette courbe représente le phénomène fictif qui se produirait si la surface restait constante. A condition que l'évolution de la vitesse apparente reste la même pour un même cristal dissous dans des conditions différentes, cette représentation constitue une véritable courbe-étalon qui permet

de remonter des pertes de poids observées à des nombres proportionnels aux constantes de vitesse. Il suffit de remplacer l'ordonnée d'un point A par celle du point B qui lui correspond. Le diagramme 2 montre les courbes obtenues pour les chlorures de sodium et de potassium pour le dispositif avec le bécher. Les données numériques ont été portées dans les tableaux I et II (température : 20°).

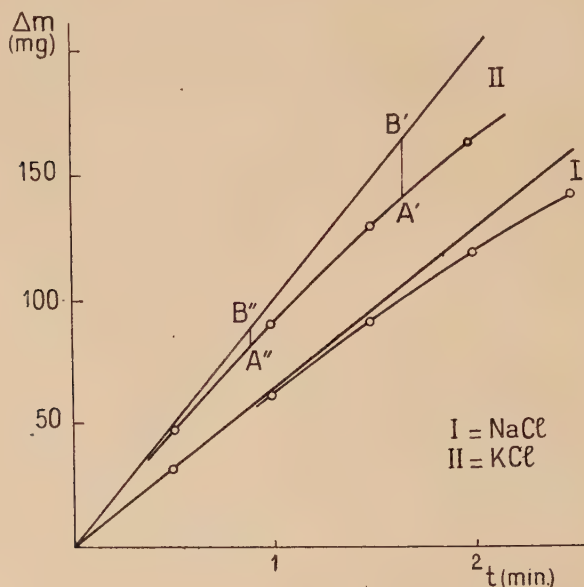


Fig. 2.

TABLEAU I. — NaCl

$$S = 3,2 \text{ cm}^2 \quad V = 69,5 \text{ cm./sec.} \quad C = 24,8 \cdot 10^{-2}$$

Δt min.	Δm mg.
1/2	32
1	61,5
1 1/2	90
2	118
2 1/2	140,5

TABLEAU II. — KCl

$$S = 3,33 \text{ cm}^2 \quad V = 69,5 \text{ cm./sec.} \quad c = 23,4 \cdot 10^{-2}.$$

Δt min.	Δm mg.
$\frac{1}{2}$	47,5
1	90,5
1 $\frac{1}{2}$	128
2	161,5

Les concentrations utilisées ici sont, sauf exception, celles qui interviennent dans la théorie de la diffusion : elles s'expriment en grammes par centimètre cube de solution.

Influence des conditions expérimentales. — Nous avons étudié les pertes de poids d'un cristal d'alun en fonction du temps et pour des vitesses d'agitation très différentes ; le diagramme (fig. 3) montre

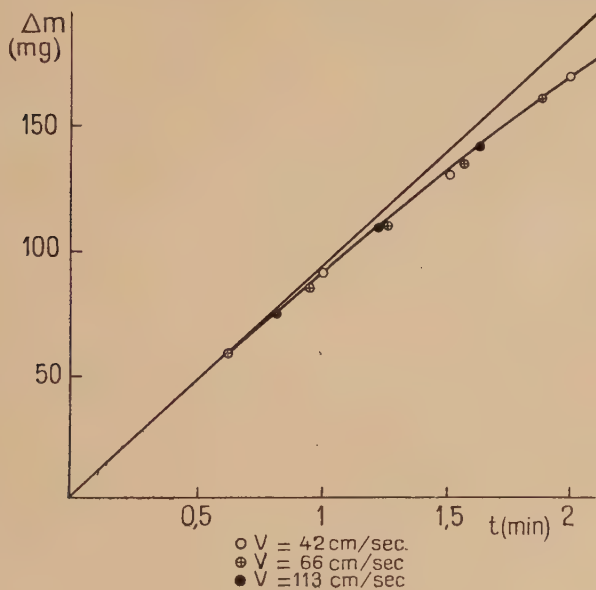


Fig. 3.

que les différentes courbes se confondent si chaque groupe de mesures correspondant à une vitesse V donnée est représenté à une échelle des abscisses convenablement choisie. Sur le tableau III ont été portées les durées de dissolution et les pertes de poids.

TABLEAU III. — $S = 3,62 \text{ cm}^2$; temp. : 20° . $V = 42 \text{ cm./sec.}$ $V = 66 \text{ cm./sec.}$ $V = 113,5 \text{ cm./sec.}$

$\Delta t \text{ min.}$	$\Delta m \text{ mg.}$
1	91
1 1/2	130
2	171,5

$\Delta t \text{ min.}$	$\Delta m \text{ mg.}$
1/2	58,5
3/4	84
1	110
1 1/4	135
1 1/2	162

$\Delta t \text{ min.}$	$\Delta m \text{ mg.}$
1/2	73
3/4	108
1	141,5

Par conséquent, nous pouvons considérer l'évolution de la surface comme indépendante des conditions opératoires et employer nos courbes-étalon dans le domaine de vitesses d'agitation utilisé.

Remarque. — Une même série de mesures exigeant parfois plus d'un cristal, le problème s'est posé de comparer les résultats obtenus sur plusieurs cristaux d'aires utiles différentes; sa résolution résulte de considérations qui seront exposées au chapitre II.

Application : vérification de la loi de Noyes. — Nous avons fait cette vérification dans le cas du NaCl en dissolvant ce sel dans l'eau et dans ses solutions aqueuses à diverses concentrations. Le tableau IV indique en regard des concentrations utilisées, les pertes de poids observées et les pertes de poids corrigées d'après la courbe d'étalonnage (diagramme 2). Sur le diagramme (fig. 4) les courbes correspondantes sont respectivement en tirets et en trait continu. On voit que la correction d'étalonnage rétablit la relation linéaire entre Δm et la concentration c .

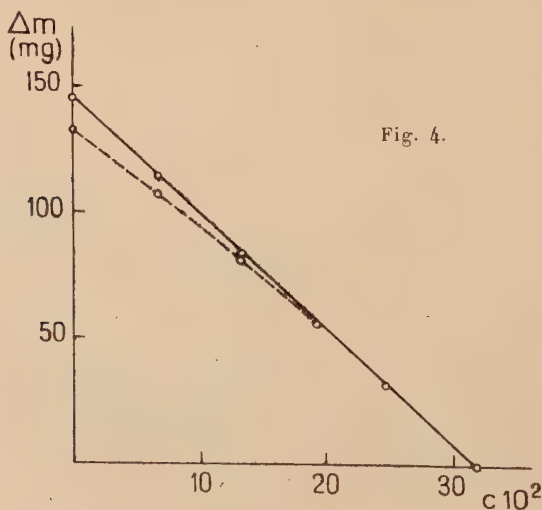


Fig. 4.

Dans le cas du KCl, une série de mesures analogue nous permet de déterminer par extrapolation la perte de poids du cristal dissous dans l'eau pure ; la mesure directe n'a pas été effectuée, la perte de poids devenant très importante (voir tableau V et diagramme fig. 5).

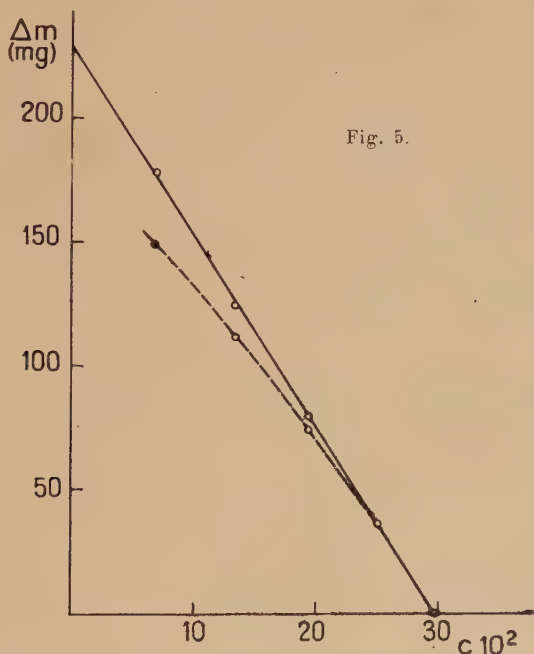


Fig. 5.

Désormais, nous n'indiquerons que les pertes de poids ayant subi les corrections de modification de surface et d'étalonnage.

TABLEAU IV

(conditions : voir tableau I)

$c \cdot 10^2$	Δm obs.	Δm corr.
24,8	32	32
19,6	55,5	57
13,4	80,5	84
6,8	106,5	114
0	133	147
0	132,5	146

TABLEAU V

(conditions : voir tableau II)

$c \cdot 10^2$	Δm obs.	Δm corr.
25,1	36	36
19,4	74,7	80
13,25	111	124
6,8	149	177,5
0	extrapolé →	228

Erreur relative sur la valeur de K.

Selon les cas, il y a diverses causes d'erreur à considérer; il faut toujours tenir compte des erreurs suivantes :

1° *Mesure de la surface du cristal* : les dimensions des surfaces en dissolution (le plus souvent, des carrés de 2 cm. de côté environ) sont appréciées au pied à coulisse au $1/20$ de millimètre. L'erreur commise est donc de $1/200$.

2° *Perte de poids du cristal* : l'erreur faite sur la pesée est pratiquement négligeable (mesures au $1/10$ de mg.); cependant, en retirant le cristal du solvant, on entraîne sur la surface non protégée, une goutte de solvant qui, pendant le court instant où le cristal n'est pas essuyé, continue son action dissolvante. Cette action est très ralentie parce que le mouvement cristal-solvant n'est plus en jeu et elle n'a lieu qu'à l'extrémité basse de la surface libre. Dans tous les cas, l'erreur produite n'est pas supérieure à $1/100$ de la perte de poids.

3° *Durée de l'expérience* : celle-ci est repérée avec un chronomètre assurant une précision supérieure à $1/4$ de seconde.

Pour une mesure durant 30 secondes, l'erreur relative faite sur K est donc inférieure à 2,5 o/o et pour une mesure durant 10 secondes (le plus court intervalle de temps utilisé ici) à 4 o/o.

Effectivement, pour les mesures correctement menées, nous avons toujours constaté des écarts par rapport aux valeurs moyennes inférieurs aux limites indiquées ci-dessus.

Notons que, pour les expériences réalisées avec de grandes vitesses d'agitation, les défauts de notre appareillage permettent des fluctuations de la *vitesse de rotation de l'axe* de 1 à 2 o/o.

Signalons, enfin, que les *solubilités des sels* ne sont pas toujours connues avec une grande précision et que les erreurs systématiques ainsi introduites peuvent ne pas être négligeables.

Voici encore un dispositif qui nous a rendu des services (fig. 1 b); le cristal en rotation dans le solvant n'est pas fixé à une pince de Mohr, mais logé dans un évidement pratiqué dans un petit bloc d'aluminium et noyé dans de la paraffine, de façon que la face à dissoudre dépasse seule. Cet appareil peut être employé pour des mesures faites, soit dans un bécher, soit dans la cuve thermostatique.

Nous avons aussi employé un appareillage utilisant l'écoulement du solvant : le cristal est alors logé dans un hémicylindre d'aluminium et fixé par de la paraffine. Cet hémicylindre est introduit dans un tube de verre où l'on fait circuler le solvant. Le débit est, suivant le cas, fixé par un vase de Mariotte, ou par une pompe de circulation.

CHAPITRE II

INFLUENCE DE LA VITESSE DE DIFFUSION

Généralités.

Chacun des sels considérés est étudié ici pour un plan cristallographique déterminé, à l'exception du gypse : (100) pour les cristaux cubiques NaCl, KCl, LiF, NaClO_3 , alun. Dans ce cas, la dissolution use régulièrement la face qui reste lisse. Le gypse est le seul composé à réseau non cubique que nous ayons utilisé ; les essais préliminaires ont manifesté les particularités du gypse monocristallin dissous selon son plan de clivage principal (voir chapitre III), ce qui nous a amenés à le remplacer par le gypse polycristallin naturel dit gypse saccharoïde, magma de petits cristaux dont l'ensemble ne présente pas de direction privilégiée.

Le mode opératoire choisi est affranchi des principales perturbations qui ôtent leur signification à la plupart des mesures réalisées antérieurement. Cependant, des ambiguïtés subsistent quant à la définition des facteurs qui interviennent dans l'expression de la vitesse de dissolution. Ainsi, la vitesse du mouvement relatif fluide-solide qui, dans le cas idéal, se définit comme la « vitesse au loin » exige pour son évaluation correcte un certain nombre de précautions ; de même, nous ignorons à quelle concentration nous devons nous rapporter pour fixer les valeurs de la viscosité cinématique ν et du coefficient de diffusion D . L'étude de l'influence de chacun des facteurs doit donc être dans la mesure du possible précédée d'une justification expérimentale des hypothèses émises à leur sujet.

Il est recommandable pour l'utilisation de cette méthode de faire varier successivement chacun des facteurs. Ceci n'est possible que pour V et pour l . En ce qui concerne ν et D , l'étude de la variation de K en fonction de la température nous a permis d'aborder indirectement le problème et même de déterminer expérimentalement une valeur de β , ce qui n'avait pas encore été fait à notre connaissance.

Influence de la vitesse d'agitation.

Pour cette étude, nous avons dû nous affranchir de tout mouvement d'entraînement d'ensemble du solvant, afin d'identifier, autant que possible, la vitesse propre du cristal avec celle du mouvement relatif fluide-solide : V . Pour cela, il est nécessaire que le cristal brasse une masse importante de liquide. D'autre part, si la distance du cristal à l'axe de rotation est trop faible, au delà d'une certaine vitesse de

rotation, on peut observer un mouvement d'ensemble du liquide qui peut provoquer la formation d'entonnoirs. Voilà pourquoi nous avons été conduits à opérer la dissolution dans un récipient de grandes dimensions : thermostat de 40 litres.

D'autres perturbations peuvent intervenir qui compliquent le phénomène de dissolution : turbulence du fluide provoquée par le déplacement du cristal et rotation du bras de levier qui crée une agitation supplémentaire mal définie.

Nous avons vérifié que la perte de poids du cristal est uniquement fonction de la vitesse circonférentielle dans le domaine des vitesses utilisé. Elle ne dépend donc que du produit $2\pi rn$ et non pas de r et n considérés seuls (r est la distance du cristal à l'axe de rotation dont il est solidaire, cet axe faisant n tours/seconde). En effet, 3 séries d'expériences relatives respectivement à $r = 2,3 - 4$ et 6 cm. donnent une même courbe $K = f(V)$. Les valeurs extrêmes de n sont 100 et 270 tours/minute. Diagramme fig. 6 et tableau VI.

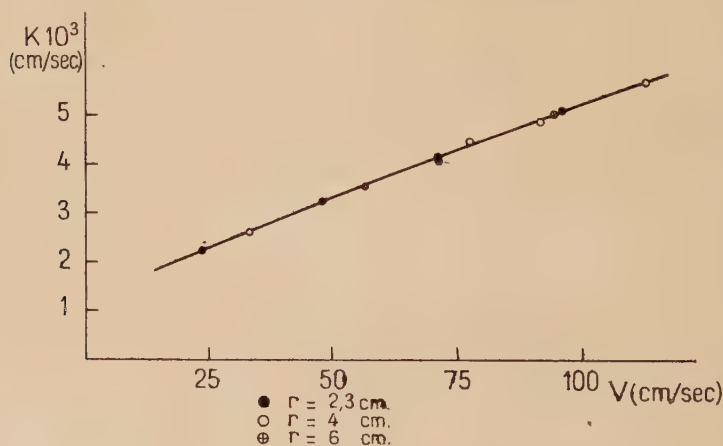


Fig. 6.

TABLEAU VI

cristal : alun

température : 20°

 $S = 3,14 \text{ cm}^2$ $r = 2,3$ $r = 4$ $r = 6$

V	$10^3 K$
24	2,25
48	3,2
72	4,1
96,5	5,0

V	$10^3 K$
33,5	2,6
77,5	4,35
92	4,8
113	5,6

V	$10^3 K$
56,5	3,5
72	4,05
95	5

Détermination de la constante α .

La relation entre K et V , tout autre facteur restant fixe, est :

$$\log K = \alpha \log V + \text{Cte.} \quad (9)$$

Notre dispositif expérimental assurant une bonne connaissance de V , comme on vient de le montrer, cette formule permet de déterminer α . Nos expériences ont porté sur des vitesses s'étendant de 10 à 200 cm./seconde correspondant à des nombres de Reynolds compris entre 2 000 et 50 000. Elles ont été effectuées sur des monocristaux de sels

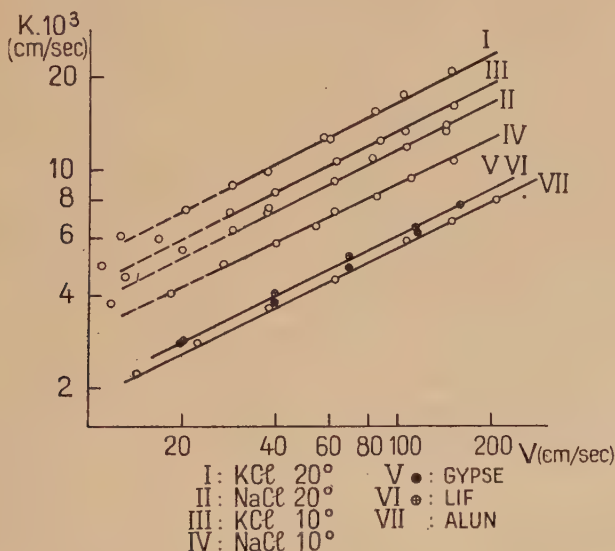


Fig. 7.

de solubilités très différentes entre elles : chlorures de sodium et de potassium, alun, fluorure de lithium, et sur le gypse saccharoïde.

Afin d'obtenir des pertes de poids du même ordre de grandeur pour tous les sels, malgré les grandes différences de solubilité, nous avons utilisé des durées d'expériences très variables : de 10 secondes pour les deux chlorures à 15 minutes pour le fluorure de lithium, et nous avons choisi une température favorable allant de 10° pour les chlorures à 30° pour le gypse et le fluorure de lithium.

Les résultats expérimentaux sont exprimés dans les tableaux VII à XIII; le diagramme fig. 7 leur correspond. La relation entre $\log K$ et $\log V$ est linéaire et les droites représentatives sont parallèles. La constante α , pente commune à ces droites, a la valeur 0,5.

Les vitesses de dissolution ne marquent aucune tendance vers une limite supérieure lorsque la vitesse d'agitation croît. On peut déduire de ce résultat que le phénomène est ici uniquement gouverné par la diffusion.

Dans le cas des sels les plus solubles, on peut remarquer pour les faibles valeurs de V que les points figuratifs se placent au-dessus des droites. Cet écart, supérieur aux erreurs d'expériences, peut être attribué à l'influence que prend alors la diffusion libre dans le cas des sels solubles plutôt qu'à un changement de régime hydrodynamique qui modifierait la valeur de α .

TABLEAU VII. — NaCl temp. : 10° $S = 3,49 \text{ cm}^2$.

V	11,75	18,4	27,2	39,4	53,6	62	86	110	150
$10^3 K$	3,7	4,1	5,1	5,9	6,6	7,35	8,3	9,5	10,8

TABLEAU VIII. — NaCl temp. : 20° $S = 3,49 \text{ cm}^2$.

V	13,1	20,5	29,3	37,6	37,6	62	81,5	105,6	143	143
$10^3 K$	4,5	5,6	6,5	7,4	7,6	9,4	11	12	13,75	14,15

TABLEAU IX. — KCl temp. : 10° $S = 3,79 \text{ cm}^2$.

V	11	16,7	28,5	39,4	63	63	87	104	149,5
$10^3 K$	4,95	6	7,4	8,55	10,9	10,8	12,85	13,5	16,3

TABLEAU X. — KCl temp. : 20° $S = 3,79 \text{ cm}^2$.

V	12,6	21	29,4	37,7	58,5	60,3	83,8	102,7	147	147
$10^3 K$	6,1	7,4	9,0	9,9	12,9	12,8	15,2	17,6	20,65	20,75

TABLEAU XI. — $\text{AlK}(\text{SO}_4)_2, 12\text{H}_2\text{O}$ temp. : 20° $S = 3,71 \text{ cm}^2$.

V	14,1	22,8	38,6	62,2	107	151	211
10^3K	2,2	2,85	3,65	4,5	6	6,75	8

TABLEAU XII. — $\text{CaSO}_4, 2\text{H}_2\text{O}$ temp. : 30° $S = 3,46 \text{ cm}^2$.

V	20,1	40,5	70	114,5	158
10^3K	2,8	3,85	4,95	6,45	7,9

TABLEAU XIII. — LiF temp. : 30° $S = 2,77 \text{ cm}^2$.

V	21	40,6	69,6	112,8	159,6
10^3K	2,85	4,15	5,45	6,6	7,8

Remarque. — Avec le mode opératoire utilisé, la surface en contact avec le solvant est à l'avant, par rapport au sens du mouvement du cristal; on pourrait penser que la vitesse de diffusion dépend de la position de la surface soluble et que, notamment, en plaçant cette face à l'arrière, il serait possible de déceler l'influence du sillage qui augmente de beaucoup la turbulence du fluide.

Nous avons donc effectué de nouvelles séries de mesures, analogues aux précédentes, sur l'alun et le chlorure de sodium, mais dans lesquelles la face à dissoudre est placée à l'arrière : tableaux XIV et XV, diagramme (fig. 8). Les nouveaux points obtenus ne sont pas éloignés des droites tracées qui sont relatives au précédent mode opératoire.

L'influence d'un sillage ne se manifeste donc pas nettement sur le phénomène de transport de matière par dissolution.

TABLEAU XIV. — NaCl temp. : 20° $S = 3,49 \text{ cm}^2$.

V	21	39,4	68,8	112,7
10^3K	5,65	7,1	8,65	11,25

TABLEAU XV. — $\text{AlK} (\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ temp. : 20° $S = 3,71 \text{ cm}^2$.

V	14,4	20,1	39,4	64,5	64,5	110	152,5
$10^3 K$	2,05	2,4	3,5	4,75	4,65	5,85	6,7

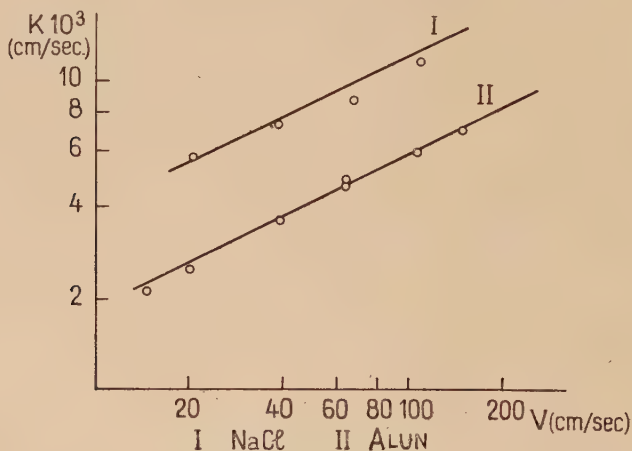


Fig. 8.

Influence de la grandeur du cristal.

Le facteur « l » ayant la dimension d'une longueur, nous avons admis qu'il s'identifie avec le côté du carré représentant la surface libre du cristal.

Puisque $\alpha = 0,5$, la relation (8) conduit à :

$$K\sqrt{l} = \text{const.} \quad (10)$$

Cette relation est contraire à la définition courante de la constante K donnée en 1900 par Bruner et Tolloczko (4) :

$$dm/dt = KS(c - c). \quad (2)$$

Deux cristaux du même sel devraient, d'après cette dernière relation, subir des pertes de poids proportionnelles à leurs surfaces libres respectives. Rappelons que cette conception est encore admise dans des travaux même récents (24-26).

Bien qu'en réalité K soit fonction de « l », donc de S , on peut le

conserver comme mesure de la vitesse de dissolution (comme pour le coefficient de convection de la chaleur). Mais la comparaison entre plusieurs corps solubles devra se faire pour la même surface en dissolution.

La relation entre dm/dt et la surface soluble, dans le cas d'une surface carrée d'aire S et de côté l , est obtenue en mettant (2) sous la forme :

$$dm/dt = K\sqrt{l}S^{3/4}(C - c.) \quad (11)$$

Posons $K\sqrt{l} = K_0$ qui est la valeur que prend K pour une surface carrée d'arête unité :

$$dm/dt = K_0 S^{3/4}(C - c.) \quad (12)$$

Cette relation qui apparaît entre la perte de poids du cristal et l'aire de sa surface, valable pour le cas de la diffusion forcée, n'avait pas été mise en lumière à notre connaissance.

Sa vérification a été faite en dissolvant, dans les mêmes conditions, plusieurs échantillons de tailles diverses d'un même sel.

Nous avons utilisé le chlorure de sodium, l'alun et le fluorure de lithium, de solubilités très différentes : les essais ont été effectués à 20° pour une vitesse d'agitation de 73 tours/minute.

Les tableaux XVI, XVII, XVIII rassemblent nos résultats : pour le fluorure de lithium et l'alun, peu solubles, les pertes de poids indiquées sont celles qui sont observées ; le chlorure de sodium, plus soluble, nécessite une courbe d'étalonnage, car la surface libre ne peut être considérée comme invariable ; seuls, les nombres corrigés sont indiqués.

TABLEAU XVI. — Alun.

$S \text{ cm}^2$	$\Delta m \text{ mg.}$	$\Delta m/S$	$\Delta m/S^{3/4}$
1,83	32,2	17,1	20,2
3,85	58,7	15,25	21,3
7,22	93,3	12,9	21,2

TABLEAU XVII. — LiF.

$S \text{ cm}^2$	$\Delta m \text{ ug.}$	$\Delta m/S$	$\Delta m/S^{3/4}$
1,63	11	6,75	7,65
2,77	17,5	6,30	8,1
7,07	34,5	4,90	7,95

TABLEAU XVIII. — NaCl.

S cm ²	Δm mg.	$\Delta m/S$	$\Delta m/S^{3/4}$
1,93	10	5,2	6,1
5,23	22	4,2	6,35

On voit que $\Delta m/S^{3/4}$ reste approximativement constant, malgré une variation importante de S et $\Delta m/S$, ce qui justifie l'interprétation de « l ». Les valeurs de $\Delta m/S^{3/4}$ obtenues pour les petites valeurs de S sont toutefois régulièrement inférieures aux autres. Ceci est dû, pensons-nous, au fait que les montages des petits et des gros cristaux sur la pince de Mohr sont faits de manières un peu différentes.

La formule (12) néglige les perturbations créées par la dissolution préférentielle des bords de la surface et par la dissolution des faces latérales des cristaux dont la vitesse de dissolution est différente de la vitesse de dissolution de la face principale. Les résultats obtenus montrent que ces perturbations restent faibles. Nous avons étudié la seconde cause perturbatrice en mesurant la vitesse de dissolution d'un cristal de chlorure de sodium en fonction de l'épaisseur libre h ; pour quatre séries d'expériences $h = 0,0, 2,0, 4,0, 7$ mm. Les surfaces libres totales et les pertes de poids correspondantes sont : 330-344-359-381 mm² et 29,4-31,6-33,8-37 mg., respectivement. La perte de poids n'est pas proportionnelle à la surface libre correspondante. Il n'est pas utile de définir des conditions expérimentales de référence qui n'auraient pas de signification physique réelle. Cette définition devient nécessaire pour l'étude comparative des vitesses de dissolution. Nous avons choisi $h = 0,2$ mm. Les résultats obtenus avec les valeurs $h = 0,0, 4,0, 7$ mm. sont à multiplier respectivement par 1,03-0,975-0,945.

Remarque. — Les résultats obtenus avec les deux autres dispositifs expérimentaux (chapitre I) sont beaucoup plus complexes. Notamment $\log K$ n'est plus fonction linéaire de $\log V$; les courbes correspondantes tournent leur concavité vers les ordonnées positives.

Les mesures de vitesse de dissolution pour des cristaux d'alun de différentes tailles avec le dispositif du bloc d'aluminium ont montré que $\Delta m/S$ reste ici bien plus près d'une valeur constante que $\Delta m/S^{3/4}$. Ce fait n'est pas surprenant car les dimensions de l'obstacle sont constantes.

Influence de la température. Calcul de β .

L'exposant β est déterminé en mesurant K pour plusieurs nombres de Schmidt, en variant soit la nature du système cristal-solvant ou

encore la température de ce système. β est alors donné par la pente de la droite représentative de la fonction $y = f(x)$ en coordonnées logarithmiques :

$$y = \left(\frac{Kl}{D} \right) : \left(\frac{Vl}{\nu} \right)^{1/2}$$

$$x = \frac{\nu}{D}.$$

L'étude de K en fonction de la température permet d'obtenir une assez grande amplitude dans les variations de ν et de D . Mais plusieurs difficultés compliquent cette étude : la considération de la loi de Noyes conduit à penser que les valeurs de ν et de D qui interviennent dans la relation fondamentale (8) correspondent aux solutions saturées et les mesures de D faites dans ces conditions sont très rares.

On trouve, cependant, dans les *International Critical Tables* (t. V, p. 62 à 76) des formules donnant les coefficients de température de D pour le chlorure de potassium. Elles sont obtenues à partir de résultats de différents auteurs : Öholm, Thovet, Clack et Stiles. Il apparaît que ce coefficient dépend très peu de la concentration jusqu'à des valeurs de $c = 2/3$ C. Nous avons fait l'hypothèse que ceci est vérifié dans tout l'intervalle des concentrations pour KCl et aussi $NaCl$, ce qui nous permet d'utiliser les valeurs connues de D pour le calcul de β .

En ce qui concerne la viscosité cinématique ν , sa variation en fonction de la température dépend très peu de la concentration. Nous en avons calculé les valeurs à chaque température pour une concentration pondérale de 20 o/o d'après les données du *Taschenbuch für Physiker und Chemiker* de d'Ans et Lax.

Les expériences réalisées dans le thermostat même ($V = 40$ cm./sec.) assurent une grande précision sur la température. Les résultats sont indiqués ci-dessous avec les valeurs correspondantes de y et de x .

TABLEAU XIX. — $NaCl$ $S = 3,49$ cm².

t°	10	20	30	40	50
$c. 10^2$. . .	31,7	31,7	31,7	31,8	31,9
$K. 10^3$. . .	5,8	7,35	9,0	10,8	13,2
y	15,75	13,7	11	9,4	8,25
$x. 10^{-2}$. . .	16,0	9,8	5,7	3,7	2,5

TABLEAU XX. — KCl $S=3,79 \text{ cm}^2$.

t°	10	20	30	40
$c \cdot 10^2$	27,5	29,8	32	34
$K \cdot 10^3$	8,55	10,5	12,2	14,6
y	15,3	13,6	10,95	9,7
$x \cdot 10^{-2}$	8,4	5,4	3,4	2,3

Les valeurs de y et de x sont portées sur le diagramme (fig. 9). Les deux séries de points s'alignent d'une façon très satisfaisante, respectivement sur deux droites parallèles. La pente β est 0,35.

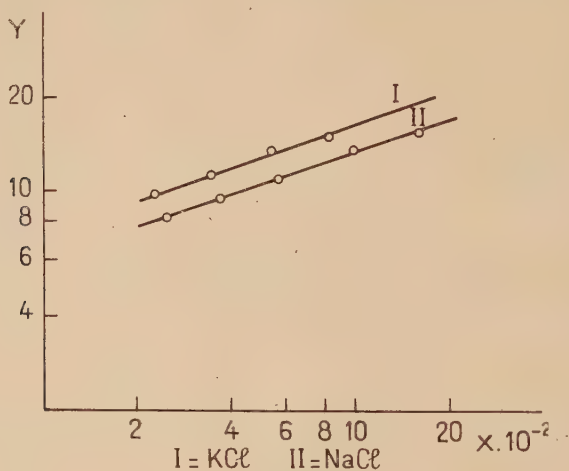


Fig. 9.

La variation linéaire de y en fonction de x avec parallélisme des droites relatives à différents sels justifie l'intervention du facteur v/D dans l'expression fondamentale de la vitesse de dissolution. Ce fait n'avait pas encore été vérifié avant ce travail.

Influence de la température sur la vitesse de dissolution.

Nous avons étudié les chlorures de potassium et de sodium (tableaux XIX et XX), l'alun, le chlorate de sodium et le gypse

saccharoïde. Voici les résultats relatifs à ces trois derniers sels ($V = 40$ cm./sec.) : tableaux XXI à XXIII.

TABLEAU XXI. — Alun $S = 3,85$ cm².

t°	10	20	30	40	50
$C. 10^3$	7,25	10,9	15,7	22,05	31,8
$K. 10^3$	3,35	3,75	4,0	4,4	4,7

TABLEAU XXII. — NaClO_3 $S = 3,43$ cm².

t°	10	20	30	40
$C. 10^3$	65,5	70	74,5	79,2
$K. 10^3$	4,6	6,1	7,15	8,25

TABLEAU XXIII. — Gypse $S = 3,46$ cm².

t°	11,7	20	30	40	50
$C. 10^3$	2,44	2,58	2,64	2,65	2,60
$K. 10^3$	2,51	3,05	3,76	4,57	5,3

Les solubilités ont été trouvées dans Seidell (*Solubilities of Inorganic Compounds*, 1940), ou calculées à partir des données fournies par lui : concentration prise par rapport au poids de solution ou de solvant. Les solubilités ainsi trouvées diffèrent quelquefois notablement des valeurs indiquées dans le *Taschenbuch* de d'Ans. L'écart, insignifiant pour le gypse et le chlorure de sodium, dépasse 1 o/o pour le chlorure de potassium et atteint 10 o/o pour l'alun à 40°.

En ce qui concerne le chlorate de sodium, l'ouvrage de Seidell rapporte deux séries de résultats dus à Billiter et à Bell (27-28). Les

résultats obtenus dans notre laboratoire en 1946-1947 par Erb, restés inédits, s'accordent bien avec ceux de Bell : nous les avons utilisés pour nos propres calculs. Les données de Billiter présentent par rapport à celles de Bell et d'Erb des écarts allant jusqu'à 4 o/o.

Les résultats concernant ces cinq sels NaCl, KCl, NaClO_3 , alun et gypse sont rassemblés dans le diagramme fig. 10. $\log K$ est fonction linéaire de l'inverse de la température absolue. Aucune particularité ne marque pour le gypse la température de 36° pour laquelle la solubilité est maximum.

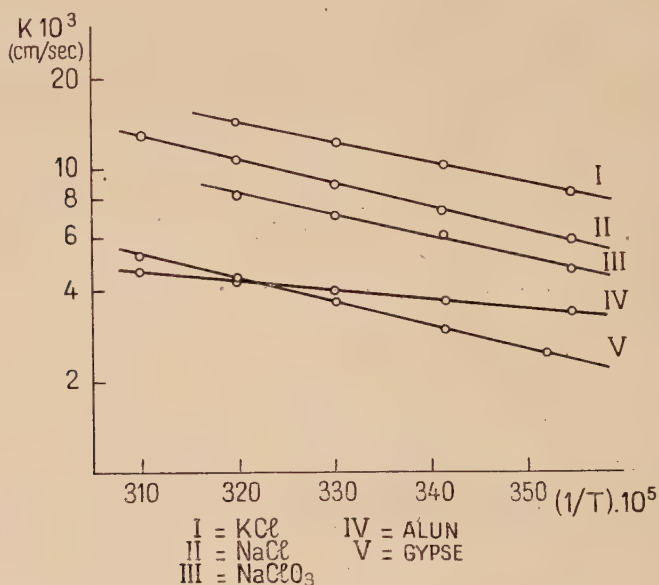


Fig. 10.

Posons :

$$\log_{10} K = A/T + B \quad (13)$$

Le calcul des constantes A et B donne pour les surfaces et les vitesses utilisées :

	A	B
NaCl	— 810	0,63
KCl.	— 670	0,31
Alun	— 340	— 1,27
NaClO_3	— 750	0,33
Gypse	— 800	0,21

Détermination du coefficient A.

D'après les remarques précédentes, le calcul correct de A doit être effectué en faisant intervenir les valeurs de ν (viscosité cinématique) et de D (coefficient de diffusion) qui correspondent aux solutions saturées. Ces valeurs sont obtenues par extrapolation des résultats de mesure de D en fonction de la concentration : KCl et NaCl à 18°5 par Clack (29), KCl et NaCl à 25° par Stokes (30) et KCl à 25° par Gosting (31). Les valeurs correspondantes des viscosités ont été obtenues par extrapolation des données fournies par le *Taschenbuch* de d'Ans et Lax.

Nous avons, d'autre part, mesuré la vitesse de dissolution de l'acide benzoïque dont le coefficient de diffusion D a été mesuré à 25° (16) (17). Ce corps est peu soluble dans l'eau : la viscosité de la solution saturée se confond avec celle de l'eau et D a une valeur unique. Une plaquette de ce corps a été faite par compression à 600 kg./cm². La surface n'est donc pas définie du point de vue cristallographique.

Les valeurs numériques utilisées pour le calcul de A sont (unités c. g. s.) :

	NaCl		KCl		ac. bz.
	18°5	25°	18°5	25°	25°
D. 10 ⁵	1,52	1,63	2,13	2,21	0,93
ν . 10 ²	1,7	1,44	0,92	0,82	0,90
l	1,87	1,87	1,94	1,94	1,74
V	40	40	40	40	77
K. 10 ³	7	8,1	10	11,2	7,8

L'évaluation correcte de A nécessite une connaissance précise des coefficients α et β car les nombres de Reynolds et de Schmidt utilisés ici ont une valeur absolue élevée (de l'ordre de 10³) et une erreur d'une unité de la seconde décimale sur l'un de ces coefficients entraîne une erreur sur A atteignant 10 exp. 3/100, soit 7 0/0. Nous avons utilisé les valeurs que nous avons obtenues expérimentalement et celles qui ont été calculées par Eckert : $\alpha = 0,50$ et $\beta = 0,37$. Les valeurs de A ainsi obtenues sont les suivantes :

	NaCl		KCl		ac bz.
	18°5	25°	18°5	25°	25°
$\beta = 0,35$	1,10	1,19	1,09	1,20	1,11
$\beta = 0,37$	0,96	1,03	0,99	1,07	0,97

Les mesures de coefficients de diffusion de Stokes et Gosting, effectuées par des méthodes différentes, donnent des résultats concordants. Au contraire, les courbes représentatives de ces résultats diffèrent notablement de celles des mesures de Clack. Il est possible d'expliquer ainsi l'écart entre les valeurs de A pour 18°5 et pour 25°.

La valeur de A , calculée par Eckert et adaptée à notre propre définition du facteur « l » est 0,81. Rappelons qu'elle ne s'applique pas exactement à notre cas, mais à celui d'une plaque plane d'envergure infinie.

Rappelons aussi que pour le calcul de A , nous avons tenu compte des épaisseurs libres variables (NaCl : 0,4 mm. ; KCl : 0,7 mm. ; acide benzoïque : 0).

Conclusions.

1° Les mesures décrites dans ce chapitre constituent une bonne vérification de la théorie de la diffusion, plus spécialement de l'influence des nombres de Reynolds et de Schmidt sur la vitesse de dissolution. Nous allons voir dans le chapitre suivant que d'autres aspects du phénomène nécessitent des explications qui s'appuient sur la nature réticulaire des cristaux.

2° Les mesures de vitesse de dissolution présentent un intérêt certain pour l'étude du transport de matière dans les fluides : par suite de la petitesse des coefficients de diffusion, elles permettent l'exploration d'un domaine pour des nombres de Schmidt très élevés ($\sim 10^3$). Notons que ceci correspond au fait que l'épaisseur Δ de la couche limite de diffusion est très inférieure à celle de la couche limite dynamique δ . En effet, comme l'a montré G. Ribaud (32), on a :

$$\Delta/\delta = \left(\frac{\nu}{D}\right)^{-\frac{1}{3}} \quad (14)$$

soit $\Delta/\delta \sim 1/10$.

CHAPITRE III

INFLUENCE DE LA NATURE DE LA FACE

On s'est souvent demandé si la croissance et la dissolution des cristaux se font avec des vitesses qui varient suivant la face en voie de croissance ou de décroissance. Un certain nombre d'études ont été effectuées sur ce sujet. Citons les travaux des écoles de Spangenberg et de Johnsen dont on trouvera une relation soignée dans l'ouvrage didactique récent de Buckley : « Crystal Growth » (33). Mais le problème y est mal posé, car l'influence de la diffusion par courants fluides est ignorée. Nous venons de montrer que dans certains cas : plans (100) de réseaux cubiques, ce phénomène suffit à expliquer la dissolution. Si nos observations ne se généralisent pas, il sera indispensable de faire intervenir une autre influence que la diffusion pour interpréter le phénomène. Très récemment, Tovbine et Baramé (10), indiquent pour NaCl des vitesses de dissolution différentes selon les faces étudiées, mais leurs mesures, faites par conductimétrie, manquent de précision.

Notre étude a été faite principalement pour les plans (100) et (110) de NaCl à 20°. La comparaison des vitesses de dissolution a été effectuée pour des conditions expérimentales très variées, notamment dans de larges domaines de vitesse d'agitation et de concentration. Afin d'atteindre une plus grande précision, les vitesses de dissolution ont été comparées, le plus souvent, pour des expériences réalisées dans les mêmes conditions. Quelques mesures ont également été effectuées sur des échantillons de chlorate de sodium, d'alun et de gypse.

De plus, dans le but de compléter et d'interpréter les résultats tirés des mesures directes, nous avons observé au microscope les faces après dissolution.

Nous basons cette comparaison sur le rapport des vitesses de dissolution suivant les plans (110) et (100), soit :

$$\rho = \frac{K_{(110)}}{K_{(100)}} \quad (15)$$

et, comme les mesures sont faites dans les mêmes conditions :

$$\rho = \frac{\Delta m_{(110)}}{\Delta m_{(100)}} \quad (16)$$

Cas du chlorure de sodium.

On a mesuré les pertes de poids en fonction du temps pour les plans (100) et (110) sur deux cristaux de surfaces libres presque identiques : $S_{(110)} = 2,67 \text{ cm}^2$; $S_{(100)} = 2,54 \text{ cm}^2$. La dissolution a lieu dans l'eau, tableau XXIV.

TABLEAU XXIV. — $V = 40 \text{ cm./sec.}$ $S = 2,67 \text{ cm}^2$.

$\Delta t \text{ sec.}$	$\Delta m_{(110)}$	$\Delta m_{(100)}$	ρ
10	68	65	1,05
20	97	94,5	1,03
30	126	121,3	1,04

$K_{(110)}$ est donc supérieur à $K_{(100)}$. De plus, après dissolution, la face est mate dans le cas du plan (110) et brillante dans le cas du plan (100). Au microscope, la face (100) apparaît unie et polie, la face (110) montre une succession de stries parallèles. La photo 1 montre l'aspect d'une telle face éclairée par transmission sous le grossissement 500. Les observations doivent être faites dans les parties centrales des faces car elles sont moins nettes si l'on se rapproche des bords et les stries disparaissent dès que l'on atteint les parties arrondies.

Ces stries parallèles, distantes de $d = 12 \mu$ environ, sont constamment orientées suivant la direction de la rangée $[001]$, quelle que soit la disposition du cristal pendant la dissolution. Elles prouvent que la corrosion du cristal est plus rapide dans certaines directions de plan que dans d'autres. Nous n'avons pas tenté d'étudier l'orientation des faces qui bordent ces ravinements, mais l'absence de figures de dissolution sur les plans (100) et le fait que ce sont les familles des plans (100) et (010), qui coupent à 45° le plan (110) suivant la rangée $[001]$, incitent à penser que ce sont ces deux familles de plans qui tendent à subsister par dissolution.

Nous retrouvons ainsi expérimentalement la notion de plan incomplet introduite par Kossel et Stranski. Cependant, la largeur des stries observées ici est de l'ordre de cent fois la largeur des marches prévues par Stranski.

L'évaluation de la profondeur des sillons, faite à partir du modèle exposé plus haut donne :

$$h = d/2 = 6\mu.$$



Fig. 2. — Grossissement : 500.

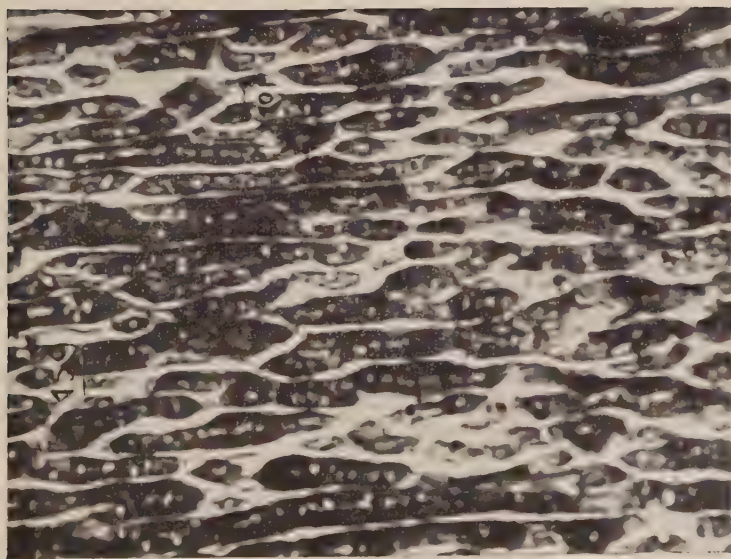


Fig. 1. — Grossissement : 500.



Fig. 4. — Grossissement : 500.



Fig. 3. — Grossissement : 500.



Fig. 6. — Grossissement : 50.



Fig. 5. — Grossissement : 50.



Fig. 7. — Grossissement : 32.

Ceci est compatible avec l'observation faite que ces stries sont visibles pour des dissolutions très faibles : 5 mg., ce qui pour une surface de $2,5 \text{ cm}^2$, correspond à une couche cristalline uniforme de 10μ d'épaisseur.

Il nous est apparu, de plus, que l'aspect général de ces figures de dissolution ne varie pas pour des durées différentes d'exposition au solvant.

Ainsi sommes-nous en présence d'un phénomène quasi-stationnaire et qui apparaît dès le premier contact avec le solvant. Il est, par conséquent, possible de définir encore une vitesse de dissolution suivant le plan (110) malgré la différence fondamentale entre les deux modes de destruction du réseau cristallin. Nous avons attribué la petite différence entre les deux vitesses de dissolution aux stries qui doivent permettre une modification du régime d'écoulement au contact du solide et faciliter la diffusion. Cette influence est à rapprocher de celle des rugosités des parois pour la convection de la chaleur.

Comparaison avec les travaux antérieurs.

Rares sont les observations de figures de dissolution faites dans des conditions analogues aux nôtres (avec agitation du solvant). Schürr (34) a fait porter ses essais sur l'alun de chrome et le sulfate de cuivre. Il distingue les « figures de corrosion » qui apparaissent dès le premier contact des « stries de convection » qui s'y substituent et qui sont formées, soit de raies parallèles, soit de cellules hexagonales.

Notons que selon l'opinion couramment répandue, il est nécessaire, afin de pouvoir observer les figures de dissolution, de retirer le cristal du solvant dès les premiers instants du phénomène. Dans son ouvrage « Crystal Growth », Buckley note qu'il y a peu de doutes que la formation de figures de corrosion représente le tout premier stade de la dissolution cristalline. La facilité d'obtention et la permanence de ces figures semblent dues, dans notre cas, au polissage pratiqué au préalable et à l'agitation entretenue pendant la dissolution.

Tovbine et Barame (10) signalent simplement, sans présenter de photographie, la présence de figures de corrosion par dissolution de la face (110) du NaCl. Ils les attribuent à la transformation de la face (110) en un ensemble de faces (100). Mais l'imprécision de leurs mesures les a conduits à mal interpréter le phénomène : $K_{(110)}$ est au début du processus (c'est-à-dire avant l'apparition des figures de corrosion), différent de $K_{(100)}$, et la différence constatée ainsi pendant une à deux minutes est telle que $K_{(110)}$ est inférieur à $K_{(100)}$. Ceci nous semble incompatible avec nos résultats et avec l'hypothèse d'une dissolution préférentielle de la face (110).

Influence de la concentration.

Selon une théorie développée par Lecoq de Boisbaudran (35), Curie (36), puis Marc et Ritzel (37), chaque plan cristallographique serait en équilibre avec des solutions de concentrations différentes ($C_{(100)}$, $C_{(110)}$, ...).

L'application de la relation (2) aux plans (100) et (110) du chlorure de sodium conduit à l'égalité :

$$\rho = \frac{\Delta m_{(110)}}{\Delta m_{(100)}} = \frac{K_{(110)} C_{(110)} - c}{K_{(100)} C_{(100)} - c} \quad (17)$$

Si l'on admet, ce que notre interprétation du phénomène autorise, que le rapport $K_{(110)}/K_{(100)}$ ne dépend pas de la concentration, l'étude de ρ en fonction de c peut être utilisée à déceler une différence entre $C_{(110)}$ et $C_{(100)}$ en opérant dans des conditions voisines de la saturation. Par ce procédé, Ritzel pensait avoir mis en évidence une telle différence (38).

Des mesures analogues à celles indiquées au tableau XXIV ont été effectuées dans des solutions aqueuses à 31, 28,7 et 22,1 g. de sel pour 100 cm³ de solution (la solubilité est 31,7 à 20°). Les moyennes des valeurs de ρ obtenues sont respectivement 1,02, 1,03 et 1,03.

ρ ne dépend donc pas de la concentration et il n'est pas possible de distinguer ainsi $C_{(100)}$, $C_{(110)}$, ...

Influence de la vitesse d'agitation.

L'influence de la vitesse d'agitation sur le comportement de la face (110) a été étudiée :

- 1° en mesurant $K_{(110)}$ en fonction de V ,
- 2° en observant les figures de dissolution.

Les mesures en fonction du temps (tableau XXIV) ont fourni la courbe d'étalonnage qui permet de passer des pertes de poids observées aux constantes de vitesse. Les résultats sont rassemblés dans le tableau XXV. Le diagramme figure 11 montre que $K_{(110)}$ est aussi de la forme :

$$K = \sqrt{V} \times \text{Const.} \quad (18)$$

TABLEAU XXV

V	39,4	69	117	163
$K \cdot 10^3$	8	9,85	13,55	15,5

La diffusion conserve donc une influence dominante lorsque la vitesse augmente.

Nous avons effectué des observations microscopiques sur les faces (110) pour différentes vitesses d'agitation. Les photos 2 et 3

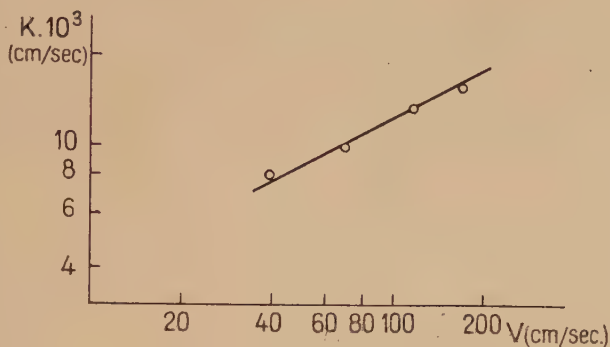


Fig. 11.

montrent les aspects des faces (110) pour $V = 40$ et 170 cm./seconde. La photo 1 correspond à une dissolution en bécber, donc à une valeur plus faible de V . On voit que les stries se rapprochent et que le relief devient plus tourmenté lorsque V croît. La photo 4 correspond à un cas de diffusion libre : les stries sont beaucoup plus fines et moins précises.

Cas du chlorate de sodium, de l'alun et du gypse.

Le chlorate de sodium donne des parallélépipèdes s'il cristallise à partir de sa solution aqueuse, mais il est possible de le faire croître sous forme de pyramides si la solution contient aussi du sulfate de sodium. Une étude comparative a été effectuée pour ces deux types de faces, mais les résultats n'ont pas manifesté une différence entre les vitesses de dissolution.

La comparaison, pour l'alun, des faces du cube et de l'octaèdre a fourni la même conclusion.

L'observation microscopique de la face de la pyramide du chlorate et de la face de l'octaèdre de l'alun (photos 5 et 6) révèle l'existence de figures de dissolution. Elles sont visibles pour des grossissements beaucoup plus faibles que dans le cas du plan (110) de NaCl.

Le plan de clivage du gypse offre un exemple plus complexe de l'influence de la nature de la surface soluble. Des mesures de dissolu-

tion répétées sur une même face d'un cristal de gypse donnent une perte de poids de plus en plus grande d'un essai au suivant, contrairement à ce qui se présente pour les autres sels étudiés ici. La face montre à l'œil nu des stries qui s'accroissent d'une dissolution à la suivante. Ces stries, parallèles à deux directions privilégiées sont surtout apparentes sur les bords où elles forment des gradins de plus en plus creusés. La photo 7 a été prise le long de l'arête d'une face.

Le plan de clivage disparaissant progressivement du fait du creusement par dissolution, il n'est pas possible de faire des mesures de vitesse de dissolution suivant cette direction. Il semble que ce comportement très particulier est dû à une résistance à la dissolution très différenciée suivant les directions cristallographiques.

L'angle des deux directions de moindre résistance à la dissolution mesuré sur la photographie est $53 \pm 1^\circ$; il diffère de l'angle formé par les directions de clivage secondaire du gypse qui est 66° ⁽¹⁾. Nous avons étudié au microscope polarisant les relations entre ces différentes directions et il est apparu qu'une direction de clivage secondaire coïncide avec une des directions des figures de dissolution. Cette coïncidence n'a pu être observée avec une précision supérieure à 1 degré, par suite de la mauvaise définition des directions des lignes formées par les figures de dissolution.

Conclusions.

L'orientation de la face en dissolution a une influence très nette sur la vitesse du phénomène. Les variations des constantes de vitesse apparaissent comme des perturbations du phénomène fondamental de diffusion. Ce dernier se manifeste seul lorsque la face se dissout parallèlement à elle-même. Il en est ainsi des faces parallèles aux plans (100) des cristaux cubiques que nous avons utilisés : NaCl, NaClO₃, alun. Ce sont donc ces faces qu'il convient d'utiliser, si l'on veut étudier le phénomène du point de vue de la diffusion convective.

Ces perturbations sont accompagnées de la formation de figures de dissolution. Les figures, observées ici, se produisent dès le début de la dissolution et subsistent lorsque le processus se poursuit. Ce sont elles, pensons-nous, qui sont la cause des variations observées dans les vitesses de dissolution.

(1) Le renseignement nous avait été aimablement fourni par M. Saussier, du Laboratoire de Minéralogie de la Sorbonne.

RÉSUMÉ ET CONCLUSIONS

L'étude de la vitesse de dissolution des solides a été menée jusqu'alors par des méthodes relevant de disciplines différentes et les chercheurs ne sont pas d'accord sur les résultats. Ainsi, en France, Friedel s'est préoccupé du point de vue cristallographique et Misse-nard a effectué quelques essais sur l'influence de la diffusion.

I

Afin de différencier et d'examiner séparément les influences de ces facteurs, une seule face d'un monocristal est soumise à l'action du solvant.

Nous avons tout d'abord recherché une technique opératoire affranchie des perturbations usuelles, de manière à bien définir le phénomène.

La vitesse de dissolution en un point donné d'une surface dépend, en général, de la position de ce point. Notre mode opératoire permet d'obtenir une vitesse de dissolution constante sur toute la surface, à l'exception, toutefois, de ses extrémités.

La courbure progressive de la surface sur ses bords complique le calcul de la constante de vitesse de dissolution. Nous avons utilisé, pour compenser cette perturbation, une méthode basée sur l'emploi de courbes d'étalonnage.

II

Pour l'influence de la diffusion, l'étude a essentiellement porté sur les plans (100) de cristaux cubiques : chlorures de sodium et de potassium, fluorure de lithium, alun. Nous nous sommes placés dans le cas de la diffusion forcée : la constante de vitesse de dissolution, K , est liée au coefficient de diffusion du soluté, D , à la viscosité cinématique de la solution, ν , à la vitesse du cristal par rapport à cette solution, V , et à une longueur, l , caractéristique de l'appareil et identifiée ici au côté de la surface libre, supposée carrée, par la relation :

$$\frac{Kl}{D} = A \left(\frac{Vl}{\nu} \right)^\alpha \left(\frac{\nu}{D} \right)^\beta$$

L'étude du coefficient α , faite en variant la vitesse et les dimensions des cristaux a fourni la valeur $\alpha = 0,50$.

L'étude du coefficient β , faite en opérant à diverses températures, a fourni la valeur $\beta = 0,35$.

Ces valeurs sont en accord avec celles que l'on déduit de l'étude théorique du transport de chaleur ou de matière par un fluide en écoulement laminaire. Dans notre cas, la surface en dissolution est placée normalement à la direction du mouvement cristal-solution. Eckert avait indiqué pour ce cas les valeurs $\alpha = 0,50$, $\beta = 0,37$, $A = 0,81$. En remplaçant α et β par ces deux dernières valeurs, nous obtenons pour A la valeur 0,97.

Nous obtenons donc un accord satisfaisant avec la théorie de la diffusion. Il semble que la vitesse de destruction du réseau cristallin ne joue aucun rôle et que la vitesse de dissolution s'identifie à la vitesse de diffusion du soluté.

III

Une dépendance de la vitesse de dissolution par rapport à l'orientation de la surface cristalline apparaît, cependant, si l'on effectue des mesures suivant d'autres faces. L'observation de ces faces au microscope après dissolution montre que cette perturbation s'accompagne de la formation de figures de dissolution. Nous donnons l'interprétation suivante du phénomène : la stabilité d'une surface cristalline au contact d'un solvant dépendant de l'orientation de cette surface, la vitesse de destruction du réseau cristallin varie aussi avec cette orientation. Ceci explique, dans nos conditions expérimentales, l'établissement de figures de dissolution. Celles-ci modifient la répartition des vitesses du liquide au contact du cristal et perturbent la vitesse de diffusion. L'ordre de grandeur de cette perturbation reste, en général, assez faible : elle atteint 3 0/0 pour le plan (110) du chlorure de sodium et paraît négligeable pour les cristaux d'alun et de chlorate de sodium. Cependant, pour le plan de clivage du gypse, on constate une destruction progressive de la surface ; toute signification est ôtée aux mesures de vitesse de dissolution.

En conclusion, dans certains cas particuliers : plans (100) des cristaux cubiques utilisés, la vitesse observée est contrôlée uniquement par la diffusion. Dans le cas général, des perturbations dépendant de la structure réticulaire de la phase solide interviennent, mais, souvent, la vitesse de dissolution n'en est que peu affectée.

(Laboratoire de Chimie minérale,
Faculté des Sciences, Paris)

BIBLIOGRAPHIE

- (1) NOYES et WHITNEY. — *J. of Am. Chem. Soc.*, 1897, **19**, 930.
- (2) WILDERMANN. — *Zeit. für phys. Chem.*, 1909, **66**, 445.
- (3) CHOUKAREF. — *Journ. de la Soc. russe de chim. phys.*, 1896, **28**, 604.
- (4) BRUNER et TOLLOCZKO. — *Zeit. für phys. Chem.*, 1900, **35**, 283.

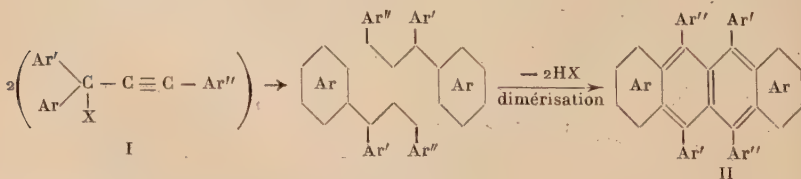
- (5) BRUNER et TOLLOCKZO. — *Zeit. für anorg. Chem.*, 1907, **56**, 58.
 - (6) NERNST. — *Zeit. für phys. Chem.*, 1904, **47**, 52.
 - (7) BERTHOUD. — *Journ. de chim. phys.*, 1912, **10**, 625.
 - (8) VALETON. — *Zeit. für Krystall.*, 1924, **59**, 135, 335; 1924, **60**, 1.
 - (9) FRIEDEL. — *C. R. Acad. Sci.*, 1924, **179**, 796; *Bull. Soc. Fr. Minér.*, 1925, **48**, 12.
 - (10) TOVBINE et BARAME. — *Journ. de chim. phys. U. R. S. S.*, 1949, **23**, 406.
 - (11) BOSELLI. — *Journ. de Chim. Phys.*, 1911, **9**, 689.
 - (12) BOUSSINESQ. — *Journ. de Math. pures et appliq.*, 1905, 285.
 - (13) POHLHAUSEN. — *Zeit. für angew. Math. und Mech.*, 1921, 115.
 - (14) ECKERT. — *Forschungsheft*, 1942, **416**.
 - (15) LÉVÊQUE. — *Thèse Paris*, 1928. *Annales des Mines*, avril-juin 1928.
 - (16) LINTON et SHERWOOD. — *Chem. Eng. Progr.*, 1950, **46**, 258.
 - (17) VAN KREVELEN et KREKELS. — *Rec. trav. chim. Pays-Bas*, 1948, **67**, 512.
 - (18) WAGNER. — *J. of Phys. et Colloïd Chem.*, 1949, **53**, 1030.
 - (19) SCHMIDT et BECKMANN. — *Techn. Mech. Thermodyn. Forschung*, 1930, **1**, 341.
 - (20) MURPHREE. — *Ind. Eng. Chem.*, 1923, **15**, 148.
 - (21) HIXSON et CROWELL. — *Ind. Eng. Chem.*, 1932, **23**, 923, 1002.
 - (22) HIXSON et BAUM. — *Ind. Eng. Chem.*, 1941, **33**, 478.
 - (23) CONCKLIN, WILHEM et SAUER. — *Ind. Eng. Chem.*, 1941, **33**, 453.
 - (24) EDWARDS. — *Trans. of Farad. Soc.*, 1951, **47**, 1191.
 - (25) BRUN et ROUX. — *C. R. Acad. Sc.*, 1942, **214**, 342.
 - (26) CHEVALIER et MATHIEU. — *Journ. Phys. et Radium*, 1940, **1**, N° 5, Suppl. 49.
 - (27) BILLITER. — *Monatsh.*, 1920, **41**, 287.
 - (28) BELL. — *J. Chem. Soc.*, 1923, **123**, 2713.
 - (29) CLACK. — *Proc. Phys. Soc.*, 1924, **36**, 313.
 - (30) STOKES. — *Journ. of Amer. Chem. Soc.*, 1950, **72**, 2243.
 - (31) GOSTING. — *Journ. of Amer. Chem. Soc.*, 1950, **72**, 4418.
 - (32) RIBAUD. — *Memorial Sciences Physiques*, 1939, fasc. **40**.
 - (33) BUCKLEY. — *Crystal Growth* John Wiley (New-York) et Chapman and Hall (London), 1951.
 - (34) SCHÜRR. — *Journ. de Chim. Phys.*, 1904, **2**, 245.
 - (35) LEGOQ de BOISBAUDRAN. — *C. R. Acad. Sc.*, 1879, **88**, 629.
 - (36) CURIE. — *Bull. Soc. Franç. Minéral.*, 1885, **8**, 145.
 - (37) MARC et RITZEL. — *Zeit. Phys. Chem.*, 1911, **76**, 584.
 - (38) RITZEL. — *Zeit. für Krystall*, 1909, **49**, 152.
-

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE BENZONAPHTACÈNES ANGULAIRES (*)

Par DANIEL BERTIN

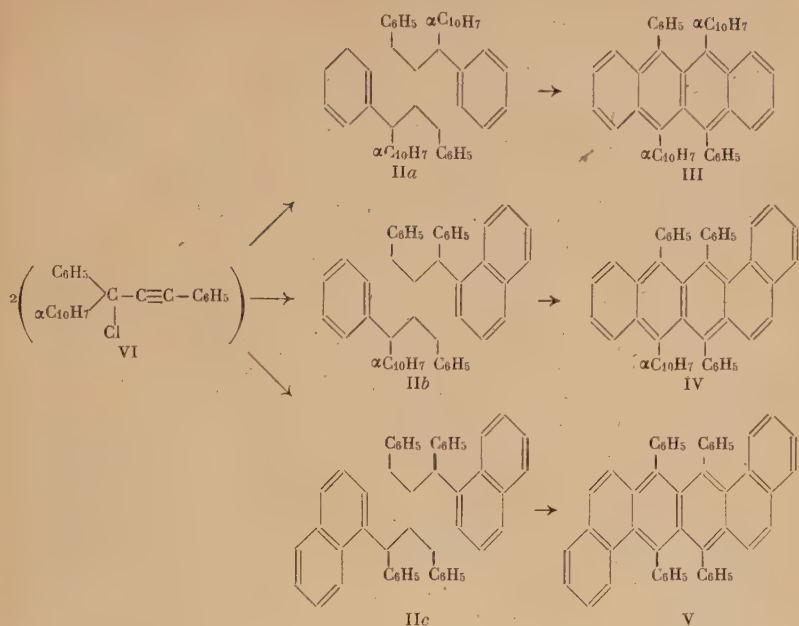
INTRODUCTION

La réaction rubrénique, on le sait, consiste en la condensation d'ester triarylpropargylique, I et II. Elle avait été essayée antérieurement par Willemart (1) sur les chlorures de di α -naphthyl(phényl-éthynyl)méthyle et de phényl α -naphthyl(phényléthynyl)méthyle en vue d'obtenir des « benzorubrènes » : dans le premier cas, on ne décelait pas la formation de la moindre quantité de rubrène, corps pourtant facile à repérer en traces par son spectre d'absorption et sa fluorescence; par contre, dans le second cas, on constatait qu'il s'en formait un peu. Par la suite, Robin (2), en appliquant à la deuxième réaction une technique perfectionnée, parvenait à augmenter nettement la teneur des résines obtenues en rubrène simple, III, mais il n'observait pas de spectre correspondant à la présence des benzologues angulaires, IV et V, qui se seraient formés simultanément si le naphthyle avait participé, au même titre que le phényle, à la cyclisation rubrénique, IIb et IIc. On a ainsi l'impression que le naphthyle, qu'il soit géminé avec un phényle ou qu'il le soit avec un autre naphthyle, est un inhibiteur partiel ou total de la réaction rubrénique.



avec : $\left\{ \begin{array}{l} \text{Ar} = \alpha\text{C}_{10}\text{H}_7 - \\ \text{Ar}' = \text{Ar}'' = \text{C}_6\text{H}_5 - \end{array} \right.$ disposition intermédiaire

(*) Thèse d'Ingénieur-Docteur soutenue à Paris le 4 février 1952.



L'objectif de ce travail a été la poursuite de cette étude.

Depuis les essais de Willemart et ceux de Robin, les chimistes ont été dotés d'une méthode subtile d'isolement des corps, la méthode chromatographique, et nous avons eu le désir de l'appliquer à la séparation des rubrènes éventuellement formés dans la technique de Robin. Nous avons constaté alors qu'il s'était formé réellement les trois rubrènes prévus par la théorie de Ch. Dufraisse (3) relative au mécanisme de la réaction rubrénique : ce sont le rubrène simple III, le benzorubrène IV et le dibenzorubrène V. Les rendements sont très faibles ; ils atteignent respectivement 10 o/o, 3 o/o et 2 o/o. Le naphtyle est bien, comme on le supposait, un gêneur pour la cyclisation rubrénique, quand il est en position géminée avec un autre aryle sur le carbone tertiaire.

Malgré tout, les teneurs en benzorubrènes eussent été largement suffisantes pour leur repérage spectrographique par Robin si une singularité malencontreuse ne s'y était opposée. Il se trouve, en effet, que les spectres des deux benzologues, décalés vers le violet par rapport au rubrène simple comme on devait s'y attendre, ont des écarts sensiblement identiques à ceux qui séparent les bandes dans chaque spectre. Les superpositions de bandes qui en résultent, empêchent de

distinguer l'un de l'autre les trois spectres par leur décalage, lors d'un simple examen qualitatif au spectroscope.

Ces trois hydrocarbures III, IV et V, comme tous les corps naphta-céniques, sont photooxydables et leurs photooxydes sont dissociables à la chaleur. Deux particularités ont été relevées. Tout d'abord l'hydrocarbure IV, de structure dissymétrique, présente le fait de pouvoir former deux photooxydes isomères que nous avons effectivement isolés ; c'est le premier exemple d'isomérisie de position de l'oxygène chez les photooxydes. Ensuite l'hydrocarbure V donne un photooxyde qui, à la thermolyse, fait apparaître une étape intermédiaire que l'on n'avait jamais mise en évidence jusqu'à présent : il commence par devenir violet sans dégager la moindre quantité d'oxygène puis, la température s'élevant, il libère son oxygène comme d'habitude, en régénérant l'hydrocarbure V. Cette anomalie laisse supposer que le pont peroxydique se détache d'abord de l'un seulement des méso-sommets, en créant un diradical suffisamment stable pour pouvoir être observé, puis, par élévation de la température, l'autre extrémité du pont peroxydique se détache, libérant ainsi la molécule d'oxygène. A l'appui de cette hypothèse, nous signalerons que Lewis (4) a déjà constaté une stabilité anormale de radicaux libres qu'il a réussi à créer au sein d'un « milieu rigide » par diverses influences.

Ayant réussi à obtenir les trois hydrocarbures, vainement cherchés par nos devanciers, nous avons entrepris un travail étendu pour établir leurs constitutions et pour étayer celles-ci par une accumulation de preuves.

Nous avons utilisé d'abord un argument simple tiré de l'ordre de décalage des spectres, en nous basant sur l'effet hypsochrome bien connu des annellations angulaires. Ensuite, nous avons confirmé cette conclusion préliminaire en établissant à part la formule de l'un des trois isomères.

Un premier procédé, le plus immédiat, utilise le pouvoir de former deux photooxydes isomères, comme il vient d'être dit. Cette propriété désigne sans conteste la configuration IV à l'hydrocarbure qui la manifeste.

Mais nous avons eu recours, en plus, aux procédés de la synthèse. C'était, de beaucoup, la voie la plus longue ! Nous nous y sommes astreint, cependant, pour varier la nature des recoupements et aussi, faut-il l'avouer ? avec le secret espoir de trouver un mode plus avantageux de préparation de ces intéressants hydrocarbures, surtout les rubrènes angulaires.

Dans deux ordres de recherches bien distincts nous avons visé les préparations des hydrocarbures III et IV.

Pour le premier, l'hydrocarbure III, les choses ont été relativement faciles. Il suffisait de refaire une réaction rubrénique, mais, cette fois-ci, sur le chlorure de diphényl(α -naphtyléthynyl)méthyle. Ce chlorure est obtenu à partir de l' α naphtylacétylène (5) dont nous avons repris la préparation pratique sur des bases nouvelles. L'identification du rubrène que nous obtenons avec l'isomère III permet une première justification de la répartition des structures que nous avons données aux trois isomères. Cette réaction nous apporte aussi la preuve que lorsque le naphtyle est en substituant simple, donc ne participant pas à la cyclisation, la réaction rubrénique s'effectue normalement.

Beaucoup plus compliquée a été la partie de notre travail devant aboutir à la synthèse du corps monoangulaire IV.

Nous avons pris d'abord une direction qui a dû être abandonnée après beaucoup de temps passé, les corps obtenus ayant certes leur intérêt propre, mais nous écartant de l'objectif visé.

Une deuxième tentative dans un autre sens devait finalement nous conduire au succès. Toutefois, rendu prudent par la première, nous avons essayé d'abord la valeur de la nouvelle méthode sur une solution approchée du problème, mais beaucoup plus simple, qui consistait à préparer le tétraphényl-9.10.11.12 benzo-1.2 naphtacène, c'est-à-dire sans la complication d'un substituant naphtylé au milieu de trois phénylés. Ayant abouti, nous avons attaqué finalement et mené à son terme la synthèse de l'isomère IV lui-même. Ajoutons que, si des rubrènes ont été déjà préparés avant nous (37, 44, 45) par des voies non rubréniques, aucun « benzorubrène » angulaire n'avait encore été obtenu de la sorte; cette raison supplémentaire nous a paru justifier des efforts obstinés.

La première synthèse qui devait pouvoir nous conduire au squelette du benzo-1.2 naphtacène, consistait en la cyclisation d'acide diaryl-1.4 naphtoyl-3 naphthalène carboxylique-2. Elle ne nous a pas donné, quel que soit l'agent cyclisant employé, le squelette cherché mais des structures fluoréniques. La deuxième méthode fait appel à la synthèse diénique entre le diphénylisobenzofuranne et une quinone mettant déjà en place le benzoangulaire : la phénanthrène quinone-1.4. Après déshydratation de l'adduct, la diphénylbenzo-1.2 naphtacènequinone est phénylée. Cette phénylation se comporte différemment si l'on emploie le bromure de phénylmagnésium ou le phényllithium; dans le premier cas, on n'observe qu'une monocondensation alors que dans le second cas la réaction conduit normalement au diquinol. Le monoquinol obtenu par le magnésien est réduit en triphényl-9.10.11 benzo-1.2 naphtacène, corps de structure dissymétrique qui devrait avoir deux photooxydes isomères. Nous n'en avons trouvé qu'un seul qui a été isolé avec un rendement de

90 o/o ; ce même fait a déjà été constaté par Badoche (6) sur un benzo-logue inférieur : le triphényl-9.10.11 naphtacène. En revanche, pour le tétraphényl-9.10.11.12 benzo-1.2 naphtacène, obtenu par réduction du diquinol, nous isolons bien deux photooxydes isomères. Il semble donc que l'absence d'un phényle sur l'un des méso-sommets du rubrène ou du benzorubrène entraîne une préférence marquée pour l'un des couples des méso-sommets à la fixation du pont peroxydique.

La synthèse diénique nous ayant conduit au résultat cherché, nous l'avons alors appliquée à la préparation de l'isomère IV en l'effectuant entre le phényl α -naphtylisobenzofuranne et la phénanthrène quinone-1.4. La difficulté, comme nous, l'avons signalé, consistait en la séparation des deux isomères de position suivant que le naphtyl se trouve en 9 ou en 10, sur le squelette du benzonaphtacène. Cette difficulté a pu être surmontée grâce à la chromatographie effectuée sur le mélange des diquinols. Ces deux diquinols sont réduits en hydrocarbures dont l'un se révèle être identique à l'isomère IV apportant ainsi la deuxième confirmation cherchée. Le diquinol de IV nous permet, par déduction des données spectrales en accord avec les travaux de Gillet (7), d'identifier l'une des structures des deux photooxydes de l'hydrocarbure IV : le spectre du diquinol se montre analogue à celui d'un des photooxydes.

L'identification de deux des trois isomères obtenus dans la première réaction rubrénique entraîne *ipso facto* la constitution du troisième et vérifie du même coup, par un exemple supplémentaire s'il le fallait, le bien-fondé de la théorie émise par Ch. Dufraisse sur le mécanisme de la réaction rubrénique.

Ce travail est présenté en quatre chapitres.

Chapitre premier. — Réaction rubrénique sur le chlorure de phényl α -naphtyl(phényléthynyl)méthyle. Séparation des rubrènes et leurs propriétés photochimiques.

Chapitre II. — α -naphtylacétylène et réaction rubrénique sur le chlorure de diphényl(α -naphtyléthynyl)méthyle.

Chapitre III. — Essais de synthèse du tétraphényl-9.10.11.12 benzo-1.2 naphtacène à partir de céto-acides. Dérivés de ces céto-acides.

Chapitre IV. — Synthèse du tétraphényl-9.10.11.12 benzo-1.2 naphtacène et du triphényl-9.10.11 benzo-1.2 naphtacène. Leurs propriétés photochimiques.

Synthèse du triphényl-9.11.12 α -naphtyl-10 benzo-1.2 naphtacène
et du triphényl-10.11.12 α -naphtyl-9 benzo-1.2 naphtacène.

CHAPITRE PREMIER

RÉACTION RUBRÉNIQUE SUR LE CHLORURE DE PHÉNYL α -NAPHTYL(PHÉNYLÉTHYNYL)MÉTHYLE.

SÉPARATION DES RUBRÈNES ET LEURS PROPRIÉTÉS PHOTOCHIMIQUES

La réaction rubrénique de synthèse des naphtacènes consiste en la condensation de deux molécules d'ester d'alcool triarylpropargylique, I, avec élimination de deux molécules d'acide, généralement de l'acide chlorhydrique: Il se produit une double cyclisation II, qui implique l'un des deux aryles géminés de chaque molécule initiale, le deuxième aryle géminé restant en dehors du squelette naphtacénique comme substituant simple, en même temps que l'aryle isolé.

Si l'aryle participant à la cyclisation est un benzologue du phényle, le produit résultant doit être un benzologue du naphtacène. Jusqu'à présent, on n'avait pas réussi à inclure le naphthalène dans une cyclisation rubrénique. Quand, pour éviter les complications de la formation simultanée de plusieurs isomères, on partait d'un ester à deux α -naphtyles géminés (1), on n'observait pas la moindre formation de corps rubréniques, pourtant faciles à détecter en traces par leurs spectres caractéristiques, leurs fluorescences vertes et leurs photosensibilités. Mais lorsqu'on substituait l'un des naphtyles géminés par un phényle, on obtenait des résines incristallisables à caractères rubréniques; toutefois, leur spectre était celui d'un rubrène simple et il n'apparaissait pas de bandes pouvant correspondre à quelques benzologues (8). En somme, la cyclisation rubrénique semblait ne vouloir se faire que sur phényle et non pas sur naphtyle.

Puisque la conjonction de deux naphtyles, comme l'a indiqué Willemart (1), semblait tout à fait défavorable, nous avons pris le terme intermédiaire, phényle et naphtyle géminés, malgré les com-

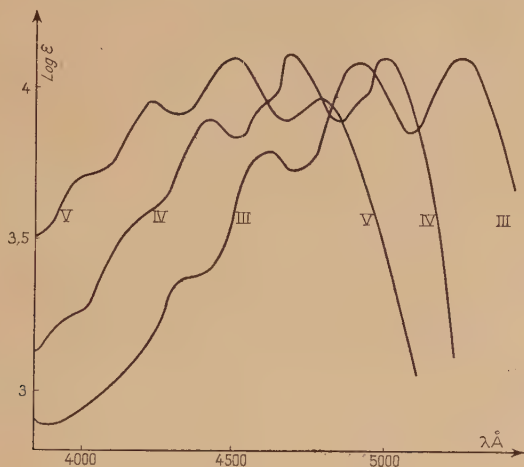
plications devant résulter de la formation d'un mélange d'isomères. Nous avons employé le reste α -naphtyle qui, d'après la théorie de Ch. Dufraisse relative à cette réaction (3), conduisait à la formation de trois rubrènes isomères alors que le reste β -naphtyle nous en donnerait six. Effectivement, nous devons aboutir théoriquement à trois rubrènes, III, IV, V, suivant que les cyclisations ont lieu sur deux phényles, ou bien à la fois sur un phényle et un α -naphtyle, ou, enfin, sur deux α -naphtyles. Nous devons donc obtenir en principe un mélange de rubrène simple dinaphtylé, III, de benzorubrène angulaire mononaphtylé, IV, et de dibenzorubrène biangulaire V.

Ces considérations nous ont conduit à reprendre, avec les perfectionnements de technique trouvés postérieurement, les essais infructueux de Willemart (8) sur le chlorure de phényl α -naphtyl(phényl-éthynyl)méthyle, VI. L'étude systématique de Robin (2) sur les conditions optima et sur les produits favorisant la formation de rubrène à partir des esters chlorhydriques d'alcool triarylpropargylique, a permis de mettre au point la réaction sur le chlorure VI (9). En effet, contrairement à ce qui avait été constaté dans les autres réactions rubréniques la quinoléine ne favorise pas la formation de rubrène ; seul le bicarbonate de sodium la favorise, en même temps, d'ailleurs, que certaines conditions opératoires qui doivent être suivies strictement : température et temps de chauffage, proportion de bicarbonate, etc. Enfin la chromatographie sur alumine permet une première séparation des divers produits qui se forment dans cette réaction. Nous obtenons ainsi les trois hydrocarbures attendus fondant respectivement à 301°-302° pour le produit rouge, 257°-258° pour le jaune-orangé et 323°-324° pour le jaune.

La chromatographie qui nous a permis la séparation de ces produits, est assez délicate à mener ainsi d'ailleurs que la cristallisation des hydrocarbures. En effet, il est nécessaire de chromatographier plusieurs fois chaque portion pour obtenir des solutions qui puissent cristalliser par amorçage car les hydrocarbures, déjà séparés, se présentent souvent sous forme de résines incristallisables très solubles dans tous les solvants usuels ; il faut alors refaire une chromatographie et fractionner à nouveau. Ceci est dû à ce que les hydrocarbures IV et V ont des vitesses d'élution très voisines. Pour avoir une séparation complète de IV et V il est nécessaire de terminer par de nombreuses cristallisations fractionnées. Les rendements sont de l'ordre de 10 o/o pour le rubrène rouge, 3 o/o pour le jaune-orangé et 2 o/o pour le jaune. On isole, en outre, de fortes quantités, 40 o/o, de benzoyl-1 phényl-2 α -naphtyl-2 éthylène (1) provenant vraisemblablement d'une transformation du chlorure initial due à l'humidité du bicarbonate servant à faire la réaction rubrénique.

Ce sont, tous trois, des rubrènes typiques, présentant le système

habituel de bandes d'absorption dans le visible, donnant des solutions fluorescentes, stables à l'obscurité et photosensibles. Toutefois, ainsi qu'il était à prévoir d'après les exemples connus, l'annellation angulaire a un effet hypsochrome, de sorte que deux des spectres sont déplacés par rapport au spectre du rubrène simple vers le violet, l'un beaucoup plus que l'autre. Ces trois spectres nous montrent, d'une part, que chaque annellation angulaire se traduit par un déca-



Courbe n° 1.

Diphényl-9.11 di α -naphtyl-10.12 naphhtacène, III. 2,61 mg./100 cm³ CHCl₃.

Triphényl-9.11.12 α -naphtyl-10 benzo-1.2 naphhtacène, IV. 2,81 mg./100 cm³ CHCl₃.

Tétraphényl-9.10.11.12 dibenzo-1.2.5.6 naphhtacène, V. 2,41 mg./100 cm³ CHCl₃.

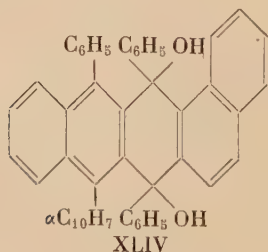
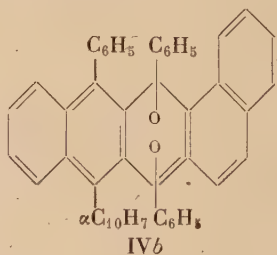
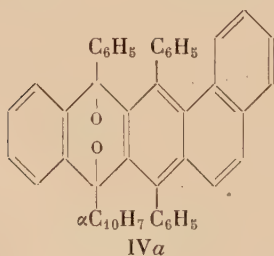
lage d'environ 200 Å vers le violet de l'ensemble de la courbe et, d'autre part, que l'écart, entre deux maxima d'une même courbe, est de 200 à 250 Å (courbe n° 1). Comme ces deux valeurs sont sensiblement égales il se produit une superposition approximative, pour un spectre d'absorption fait sur le mélange des trois hydrocarbures, du deuxième maximum de III avec le premier maximum de IV ainsi que du troisième maximum de III avec le premier maximum de V ; c'est pourquoi Robin (2) ne pouvait, concurremment avec les faibles rendements de IV et V par rapport à III, mettre en évidence, dans un simple examen qualitatif au spectroscope, la présence des deux benzologues IV et V.

Les couleurs des corps obtenus traduisent d'ailleurs cet effet

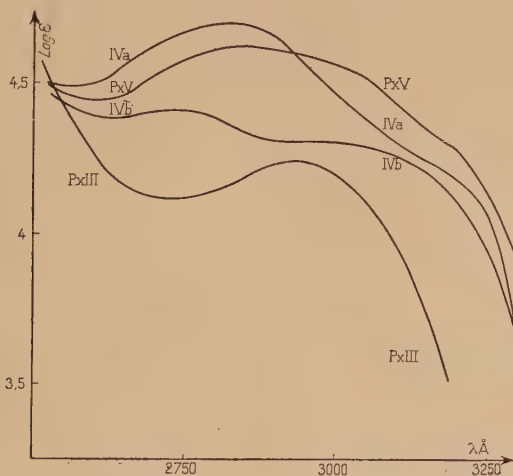
hypsochrome ; les différences de couleurs suffisent, par elles-mêmes, à fixer les structures : l'hydrocarbure rouge (P. F. : 301°-302°) est le rubrène simple III, le jaune-orangé (P. F. : 257°-258°) est le benzorubrène IV, et le jaune (P. F. : 323°-324°) le dibenzorubrène V. Ces structures sont, par la suite, confirmées par la synthèse de deux d'entre elles : III et IV.

De ces premiers résultats, il ressort, d'une part, que le naphyle est apte à subir la réaction rubrénique, contrairement à ce qu'auraient pu donner à supposer les expériences anciennes, mais que, d'autre part, il est incontestablement moins favorable que le phényle.

Comme tous les rubrènes, les trois hydrocarbures isomères III, IV et V sont photosensibles. L'hydrocarbure III, qui a la structure du diphenyl-9.11 di α -naphtyl-10.12 naphtacène, se comporte normalement à la photooxydation ; son photooxyde à la thermolyse, restitue 85 o/o de son oxygène avec régénération de III. L'hydrocarbure IV, qui est le triphényl-9.11.12 α -naphtyl-10 benzo-1.2 naphtacène, se photooxyde un peu plus difficilement que III (15 minutes d'exposition au soleil en solution sulfocarbonique au lieu de 3 minutes pour le premier) et présente la particularité, comme il fallait s'y attendre d'après sa formule, d'avoir deux photooxydes isomères que nous avons effectivement isolés ; c'est le premier exemple d'isomérisie de position de l'oxygène chez les photooxydes. En effet, la molécule IV n'a pas de centre de symétrie ce qui se traduit par le fait qu'au moment où la molécule d'oxygène se fixe sur l'hydrocarbure, il n'est pas indifférent que le pont peroxydique se forme entre les sommets 9.10 ou 11.12 donnant ainsi deux formules, IVa et IVb, non superposables. Ces deux photooxydes isomères fondent, respective-



ment, avec décomposition à 268° - 270° et 246° - 248° . Leurs structures sont déterminées par comparaison de leurs spectres d'absorption en ultra-violet au spectre du diquinol, XLIV, qui est le triphényl-9.11.12 α -naphtyl-10 dihydroxy-11.12 dihydro-11.12 benzo-1.2 naphtacène (chap. IV); la validité de cette détermination est basée sur les travaux spectrographiques de Gillet (7) portant sur les dérivés de l'anthracène et du naphtacène. Le spectre d'absorption de l'isomère fondant à 246° - 248° (courbe n° 2) s'apparente à celui du diquinol XLIV (courbe n° 7) il est donc vraisemblable que ce photooxyde a une structure analogue à celle du diquinol, c'est-à-dire correspondant à



Courbe n° 2.

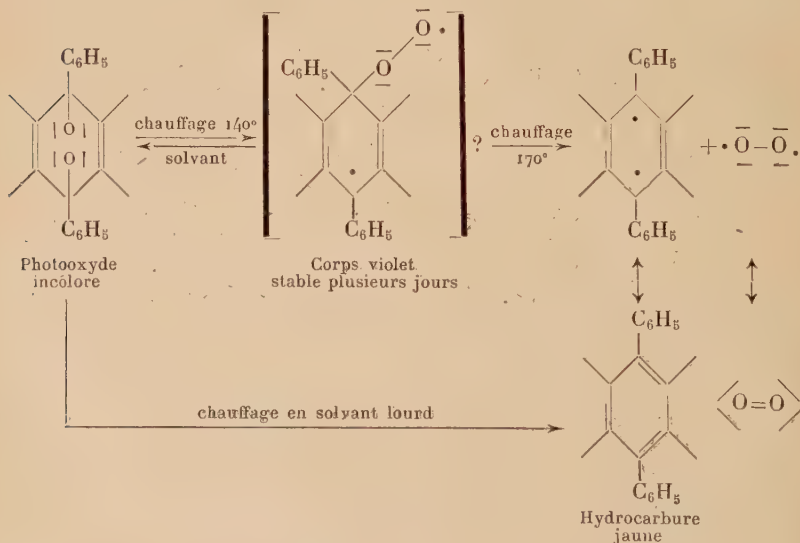
Photooxyde de III, PxIII. 1,28 mg./50 cm³ Ether anh.

Photooxydes de IV, IVa et IVb. 1,19 mg. et 1,18 mg./50 cm³ Ether anh.

Photooxyde de V, PxV. 1,21 mg./50 cm³ Ether anh.

la formule IVb. Le photooxyde fondant à 268° - 270° aurait donc la formule IVa. La décomposition thermique de chacun d'eux libère de 80 à 85 o/o de leur oxygène et les hydrocarbures régénérés sont identiques : il s'agit donc bien de deux photooxydes isomères d'un même hydrocarbure. Enfin l'hydrocarbure V, ou tétraphényl-9.10.11.12 dibenzo-1.2.5.6 naphtacène, se photooxyde encore plus difficilement que IV (2 heures d'insolation) et donne un photooxyde qui libère, à la thermolyse, 60 o/o seulement de son oxygène. Ce photooxyde présente, pendant sa thermolyse, une étape intermédiaire qui n'avait jamais été mise en évidence jusqu'à présent : il commence vers 140° par devenir violet sans dégager la moindre quantité d'oxygène, puis, la température s'élevant, libère vers 170° son oxygène en régénérant

l'hydrocarbure V qui est jaune. Ce produit violet mouillé par un solvant quelconque régénère le photooxyde incolore, ce dernier redonnant le corps violet par un nouveau chauffage à 140°. Par contre le photooxyde, chauffé lentement dans un solvant lourd, redonne l'hydrocarbure de départ sans passer par l'intermédiaire violet. L'apparition de ce corps violet laisse supposer que le pont peroxydique se détache d'abord de l'un des sommets en créant un diradical libre par découplage de la liaison carbone-oxygène, suffisamment stable pour pouvoir être observé et conservé plusieurs jours en tube scellé ou à l'air. Cette hypothèse est basée, d'une part, sur le fait qu'en général les radicaux libres, comme le radical trityle par exemple, sont colorés, et, d'autre part, sur le fait que l'oxygène est libéré à l'état moléculaire excluant ainsi la possibilité d'un découplage du doublet de la liaison oxygène-oxygène du pont peroxydique. Enfin, par élévation de la température, l'autre extrémité du pont peroxydique se détache, libérant ainsi la molécule d'oxygène et régénérant l'hydrocarbure V. Cette hypothèse est résumée par le schéma suivant :



A l'appui de cette hypothèse, nous pouvons signaler que Lewis (4) a déjà constaté que certains radicaux libres peuvent exister dans des « milieux rigides » par perte, sous certaines influences, d'un électron. Ces radicaux libres fixés par le « milieu rigide » peuvent être observés et conservés. Ce fait pourrait s'appliquer à notre photooxyde car nous créons le radical libre sur le produit solide ce qui, comme pour

le « milieu rigide » de Lewis, fixe suffisamment ce radical pour qu'il ne puisse se réarranger. Nous produisons ce réarrangement lorsque nous « fluidifions » le milieu : cette fluidification se fait en mouillant le radical libre par un solvant.

Partie expérimentale.

Chlorure de phényl α -naphtyl(phényléthynyl)méthyle, VI ($C_{25}H_{17}Cl$). — Ce produit est préparé suivant la technique de Willemart (8), par condensation du bromure de phénylacétylène magnésium sur la phényl α -naphtyl cétone. Le carbinol obtenu est transformé en chlorure par action de PCl_3 .

Réaction rubrénique sur le chlorure VI. — On mélange intimement au mortier 20 g. de bicarbonate de sodium et 1,5 g. de chlorure VI et place le mélange dans un bēcher de 70 à 80 mm. de diamètre et l'on met le tout à l'étuve. On chauffe d'abord vers 70° pendant 4 heures, vers 80° pendant 6 heures et enfin, vers 100° pendant 2 heures. Le mélange est agité fréquemment pour bien mélanger, surtout au début de la réaction : après chaque mélange, on prend soin de bien tasser la matière au fond du vase à l'aide d'un agitateur aplati.

La masse rougit d'abord lentement puis plus rapidement ensuite ; dans une opération bien conduite le mélange ne se dessèche complètement que dans les dernières heures.

Après refroidissement, on dissout le mélange dans l'eau et l'éther. On décante, lave à l'eau chlorhydrique puis à l'eau. On sèche et évapore la solution, la résine rubrénique se présente alors sous forme d'une fine poudre noirâtre.

SÉPARATION CHROMATOGRAPHIQUE DES PRODUITS OBTENUS DANS LA RÉACTION RUBRÉNIQUE

On reprend cette poudre par un peu d'acétone et, en quelques heures un rubrène rouge précipite, la solution acétonique concentrée ne donne qu'une résine incristallisable. Cette résine est soumise à la chromatographie sur alumine (Alumine pour chromatographie Pro-labo, séchée à 150° à l'étuve pendant 12 heures). On dissout 20 g. de résine dans 750 cm³ environ de cyclohexane et on fait passer cette solution sur 1 000 g. d'alumine. L'élution se fait au cyclohexane. Le chromatogramme se présente de la manière suivante : de bas en haut, une zone jaune à jaune-orangé, une zone rouge (trace de rubrène rouge restant) puis une zone rougeâtre et enfin une zone marron contenant elle-même plusieurs anneaux. On fractionne tous

les 100 cm³ environ à partir du moment où la zone jaune commence à passer. On termine l'élution par un mélange cyclohexane-benzène 1 : 1 pour éluer la zone rougeâtre. Les autres zones sont éluées au benzène mais elles ne donnent que des produits incristallisables sans fluorescence donc exemptes de rubrènes.

Chaque portion de 100 cm³ est amenée à sec et reprise à l'éther. Par évaporation lente de l'éther, les premières portions laissent déposer de fines aiguilles d'un rubrène jaune-orangé. Les portions suivantes ne cristallisent pas et sont alors soumises à une nouvelle chromatographie. Les premières liqueurs-mères d'éther, toujours par évaporation lente, laissent déposer, après amorçage, des cristaux jaunes massifs d'un nouveau rubrène. Le rubrène jaune est plus soluble dans l'éther que le rubrène orangé, on finit donc par des lavages à l'éther et des cristallisations successives dans l'éther pour achever la séparation de ces deux produits.

La portion d'élution par le cyclohexane-benzène 1 : 1 contient essentiellement du benzoyl-1 α -naphtyl-2 phényl-2 éthylène.

PURIFICATION DES PRODUITS OBTENUS

1° *Diphényl-9.11 di α -naphtyl-10.12 naphtacène, III* (C₅₀H₃₂). — C'est le rubrène rouge obtenu par précipitation dans les liqueurs acétoniques. On le purifie par cristallisation dans un mélange heptane-sulfure de carbone 2 : 1 puis dans l'acide acétique-sulfure de carbone 2 : 1 et enfin dans l'oxyde de butyle. Point de fusion instantané au bloc d'or : 301°-302°. Rendement : 10 o/o. Aiguilles rouges dans l'éther.

Courbe d'absorption dans le visible n° 1.

Anal. : Calc. o/o : C, 94,9 ; H, 5,1. — *Tr.* : C, 94,4 ; H, 5,2.

2° *Triphényl-9.11.12 α -naphtyl-10 benzo-1.2 naphtacène, IV* (C₅₀H₃₂). — C'est le rubrène jaune-orangé qui cristallise en aiguilles dans l'éther. On le purifie par cristallisation dans l'acide acétique puis dans l'oxyde de butyle. Point de fusion instantané au bloc d'or : 257°-258°. Rendement : 3 o/o. Aiguilles jaune-orangé dans l'éther. Courbe d'absorption dans le visible n° 1.

Anal. : Calc. o/o : C, 94,9 ; H, 5,1. — *Tr.* : C, 94,6 ; H, 5,3.

3° *Tétraphényl-9.10.11.12 dibenzo-1.2.5.6 naphtacène, V* (C₅₀H₃₂). — C'est le rubrène jaune cristallisant en rectangles massifs dans les liqueurs-mères d'éther. On le purifie par cristallisation dans l'acide acétique et l'oxyde de butyle. Point de fusion instantané au

bloc d'or : 323°-324°. Rendement : 2 o/o. Rectangles massifs jaunes dans l'éther. Courbe d'absorption dans le visible n° 1.

Anal. : Calc. o/o : C, 94,9 ; H, 5,1. — Tr. : C, 94,8 ; H, 5,3.

4° *Benzoyl-1 phényl-2 α -naphtyl-2 éthylène* (C₂₅H₁₈O) (8). — Par cristallisation dans l'alcool. Point de fusion : 107°-108°. Point de fusion mélangé avec un échantillon de cette cétone obtenue par Willemart : 107°-108°. Rendement : 40 o/o.

Photooxyde du diphényl-9.11 di α -naphtyl-10.12 naphtacène (C₅₀H₃₂O₂). — On dissout 0,2 g. d'hydrocarbure dans 500 cm³ de sulfure de carbone. On expose au soleil jusqu'à la disparition de la fluorescence, ce qui demande de 3 à 4 minutes. On évapore sous vide à 40° et fait cristalliser le photooxyde par addition d'éther. On lave plusieurs fois à l'éther et obtient 0,18 g. d'un produit blanc qui fond instantanément au bloc, avec décomposition, 266°-268°. Rendement : 90 o/o. Courbe d'absorption en ultra-violet n° 2.

Ce photooxyde se décompose vers 180° en libérant 85 o/o d'oxygène. L'hydrocarbure brut régénéré fond à 285° ; recristallisé il fond à 301°-302°.

Photooxydes du triphényl-9.11.12 α -naphtyl-10 benzo-1.2 naphtacène, IVa et IVb (C₅₀H₃₂O₂). — On dissout 0,2 g. d'hydrocarbure dans 1000 cm³ de sulfure de carbone. On expose au soleil jusqu'à disparition de la fluorescence, ce qui demande 15 minutes environ. On chasse sous vide à 40° le sulfure de carbone et on reprend à l'éther. Un produit blanc précipite immédiatement dans la solution étherée, on lave plusieurs fois à l'éther. La solution-mère et l'éther de lavage laissent ensuite déposer au bout de quelque temps d'autres cristaux blancs. Les premiers cristaux sont carrés, les seconds sous forme d'aiguilles. On emploie alors, alternativement, sur chaque jet, le cyclohexane et l'éther afin de terminer la séparation ; la solubilité de chacun des deux produits s'inversant lorsqu'on passe de l'éther au cyclohexane.

Les cristaux carrés sont dissous dans le benzène tiède, purifiés par du noir décolorant et repris à l'éther ; ils fondent instantanément, avec décomposition à 268°-270°. On en obtient 0,095 g. Rendement : 50 o/o. Le photooxyde doit avoir la formule IVa. Courbe d'absorption en ultra-violet n° 2.

Les cristaux en aiguilles sont cristallisés dans le mélange cyclohexane éther, et fondent instantanément avec décomposition à 246°-248°. On en obtient 0,050 g. Rendement : 25 o/o. D'après la considération des spectres ce photooxyde doit avoir la formule IVb. Courbe d'absorption en ultra-violet n° 2.

Le photooxyde IVa se décompose vers 200° en libérant 84 o/o d'oxygène. L'hydrocarbure brut régénéré fond vers 230°, recristallisé

il fond à 257°-258° ; point de fusion mélangé avec l'hydrocarbure de départ 257°-258°.

Le photooxyde IVb se décompose vers 185° en libérant 81 o/o d'oxygène. L'hydrocarbure brut régénéré fond vers 230°, recristallisé il fond à 257°-258° ; point de fusion mélangé avec l'hydrocarbure de départ 257°-258°.

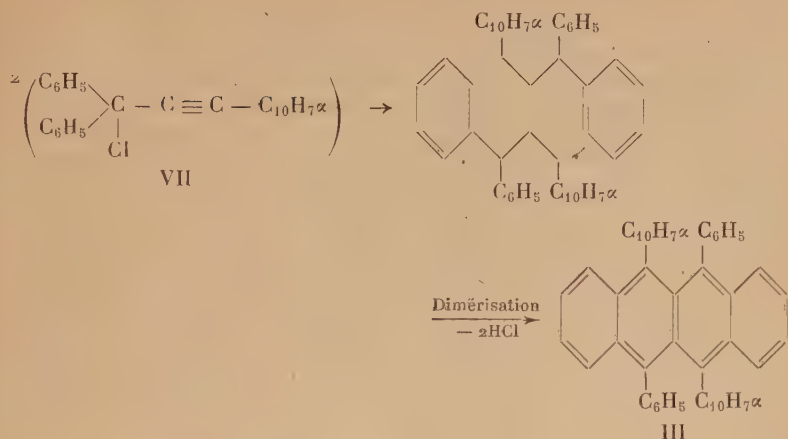
Photooxyde du tétraphényl-9.10.11.12 dibenzo-1.2.5.6 naphtacène ($C_{50}H_{32}O_2$). — On dissout 0,07 g. d'hydrocarbure dans 700 cm³ de sulfure de carbone en présence de CO_3Na_2 , 1 g. environ. On expose au soleil, en agitant mécaniquement la solution pendant 2 heures. On filtre et concentre la solution, sous vide, à 40°. On fait cristalliser par addition d'éther et lave les cristaux une dizaine de fois à l'éther pour avoir un produit blanc. On obtient 0,055 g. de photooxyde blanc fondant instantanément, avec décomposition, à 244°-246°. Rendement : 75 o/o. Courbe d'absorption en ultra-violet n° 2.

Par chauffage ce photooxyde, vers 140°, devient violet sans dégagement d'oxygène et vers 170° se décompose en libérant 60 o/o d'oxygène. L'hydrocarbure brut régénéré fond vers 300°, recristallisé il fond à 323°-324°.

CHAPITRE II

α -NAPHTYLACÉTYLÈNE ET RÉACTION RUBRÉNIQUE SUR LE CHLORURE DE DIPHÉNYL(α -NAPHTYLÉTHYNYL)MÉTHYLE

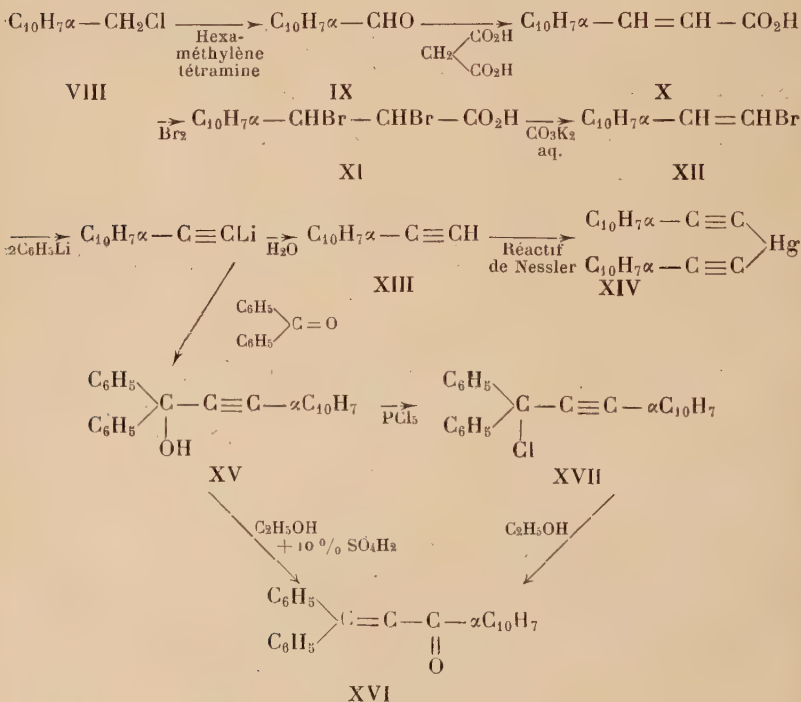
On a vu dans le premier chapitre que la cyclisation dans la réaction rubrénique se faisait sur l'un des aryles géminés, l'autre aryle géminé, ainsi que l'aryle isolé, restant en dehors du squelette naphtacénique comme substituant simple. Si les deux aryles géminés sont identiques et ne possèdent pas de caractères de dissymétrie qui différencieraient les positions O et O', on ne peut obtenir qu'un seul rubrène, de formule certaine, ayant pour substituants les deux autres aryles. En permutant dans le chlorure VI, l' α naphtyl géminés par le phényle isolé, nous obtenons le chlorure de diphenyl(α -naphtyléthynyl)méthyle, VII, qui présente alors deux phényles géminés et, par suite, conduit d'une manière certaine par une réaction rubrénique, à un seul rubrène : le diphenyl-9.11 di α -naphtyl-10.12 naphtacène. Ce rubrène étant l'un des isomères obtenus dans notre première réaction rubrénique, nous permet d'identifier, sans aucun doute possible, cet isomère, auquel sa couleur et son spectre nous avaient déjà fait attribuer cette formule :



Pour préparer le chlorure VII, il nous a fallu d'abord obtenir l' α -naphtylacétylène. Il n'y avait qu'une méthode de préparation, celle de Leroy (5). On est surpris de constater que l'étude de ce composé n'ait pas reçu depuis 60 ans le développement qui eût été naturel. Ce fait est probablement dû aux difficultés d'obtention et, surtout, de purification du corps par la technique de Leroy : action du pentachlorure de phosphore sur l' α -naphthylméthylcétone, le dérivé chloré étant ensuite traité par la potasse alcoolique. Cette méthode a l'inconvénient de donner beaucoup d'éther-oxyde et peu d'acétylénique. D'autre part, le produit doit être isolé par son sel d'argent et régénéré par l'acide chlorhydrique, ce qui risque d'introduire comme impuretés des dérivés chlorés. Désirant obtenir cet acétylénique à l'état pur pour avoir une bonne identification, nous avons repris sa préparation pratique sur de nouvelles bases. La méthode suivie présente l'avantage de fournir, outre le produit final pur, un benzologue de l' ω -bromo-styrolène, l' ω -bromovinyl α -naphthalène, XII. Ce produit, qui n'avait pas encore été décrit et qui s'obtient facilement à l'état pur, nous a d'ailleurs permis, comme nous le verrons par la suite, de ne pas isoler l' α -naphtylacétylène pour préparer le chlorure VII.

La substance de départ est l' α -chlorométhyl-naphtalène, VIII (10). Elle est transformée en aldéhyde α -naphtoïque, IX, par la méthode de Sommelet (11). L'acide (naphthyl-1')-3 acrylique, X, s'obtient par une condensation du type Doebner entre l'aldéhyde et l'acide malonique en présence de pyridine et de mono-méthylamine, acide déjà préparé par décarboxylation de l'acide α -naphthal malonique (12). L'acide X est bromé en acide dibromo-2.3(naphthyl-1')-3 propionique, XI (12) qui, traité par une solution aqueuse de carbonate de potassium, suivant la technique de Nef (13), conduit au bromo-1-

(naphtyl-1')-2 éthylène, XII ; par analogie avec le cas du benzologue inférieur, l' ω -bromostyrolène (14), ce produit doit être considéré comme un mélange des deux isomères cis-trans, avec large prépondérance de l'un d'eux : sa fusion finissante se situant entre 12° et 14°. Ce dérivé bromé, XII, traité par l'élégante méthode de Wittig (15) (action du phényllithium puis décomposition par l'eau du lithien intermédiaire) donne avec de bons rendements l' α -naphtylacétylène, XIII, qui, distillé, fond à 1°-2°. Cet acétylénique peut être caractérisé, suivant la méthode préconisée par Johnson (16), à l'état de sel mercurique, XIV ; ce sel mercurique présente un double point de fusion : 180°-181° avec resolidification pour refondre à 186°-187°. Enfin, le dérivé cuivreux de l'acétylénique, traité suivant la technique de Moureu, Dufraisse et Johnson (17), par le cyanure de potassium, régénère l'acétylénique certainement exempt de dérivés halogénés, avec un point de fusion de 2°-3°, ce qui montre que le produit provenant directement du lithien doit être considéré comme sensiblement pur.



Le chlorure VII est préparé par action du trichlorure de phosphore sur le diphenyl(α -naphtyléthynyl)carbinol, XV, lequel est obtenu par

condensation du dérivé lithiné de l' α -naphtylacétylène sur la benzophénone. Cette technique nous évite d'isoler l' α -naphtylacétylène, son lithien s'obtenant directement, comme nous venons de le voir, par action du phényllithium sur l' ω -bromovinyl α -naphtalène XII. A l'inverse de ce qui a été observé dans d'autres séries, le carbinol, XV, se présente sous la forme d'une huile incristallisable, mais, par contre, son ester chlorhydrique VII est cristallisé : ce chlorure fond, sans décomposition, à 103°-104°. Le carbinol, XV, et le chlorure, VII, conduisent, tous deux, conformément aux observations générales de Willemart (18), à la même cétone : l' α -naphtoyl-1 gémidiphényl-2 éthylène, XVI.

La réaction rubrénique se fait par chauffage du chlorure VII, avec une trace de quinoléine et fournit un rubrène souillé d'un produit blanc de composition inconnue. Le rubrène qui en résulte est bien le corps attendu : il se montre identique par tous ses caractères à l'hydrocarbure III, obtenu dans la première réaction rubrénique (chap. I^{er}) : couleur, fluorescence en solution, fusions instantanées 301°-302° des produits seuls ou de leur mélange, spectre d'absorption.

Il faut remarquer que la réaction rubrénique sur le chlorure VII, à phényles géminés, se conduit normalement par l'emploi du catalyseur classique, la quinoléine ; ce qui montre que le naphtyle, en substituant isolé, n'a pas d'influence sur la cyclisation rubrénique. Cette nouvelle constatation vient appuyer les conclusions de Willemart (19), à savoir que le phényle est incontestablement plus apte que le naphtyle à subir la réaction rubrénique.

Partie expérimentale.

α -chlorométhylnaphtalène, VIII ($C_{11}H_9Cl$). — Ce produit est préparé suivant la technique d'*Organic Syntheses* (10).

Aldéhyde α -naphtoïque, IX ($C_{11}H_8O$). — Il a été obtenu par la méthode de J. M. Badger (11).

Acide (naphtyl-1')-3 acrylique, X ($C_{13}H_{10}O_2$). — Dans un ballon de 200 cm³ on verse 5,5 g. d'acide malonique, 5 cm³ d'une solution de monométhylamine à 30 o/o, 5 g. d'aldéhyde α -naphtoïque fraîchement distillé et 25 cm³ de pyridine. On chauffe 1 heure à 100°, puis 1 heure au reflux. Après refroidissement on ajoute de nouveau 0,5 g. d'acide malonique et 1,5 cm³ d'ammoniaque concentré. On chauffe au reflux pendant 4 heures. L'acide est précipité par addition d'acide chlorhydrique normal. On filtre, sèche et recristallise dans le benzène

ou l'alcool. Point de fusion au bloc : 209° - 210° . Rendement : 70 o/o. Il n'a été trouvé qu'un isomère.

Acide dibromo-2.3 (naphtyl-1')-3 propionique, XI
($C_{13}H_{10}O_2Br_2$) (12).

5 g. d'acide X sont ajoutés lentement à une solution de 50 cm³ de chloroforme contenant 5 g. de brome, la solution se décolore un peu et l'acide se dissout. Après 1 heure de repos, l'acide dibromé précipite. On essore et lave au chloroforme. Par concentration de la solution chloroformique sous vide, sans chauffer, on obtient un deuxième jet de cristaux. On recristallise dans le tétrachlorure de carbone. Point de fusion : 188° - 189° . Rendement : 90 o/o. Il n'a été trouvé qu'un racémique.

Bromo-1(naphtyl-1')-2 éthylène, XII ($C_{12}H_8Br$). — On traite 10 g. d'acide XI par 250 cm³ d'une solution aqueuse de CO_3K_2 à 10 o/o. L'acide se dissout immédiatement et la solution devient laiteuse par suite de la séparation de l'huile XII. On extrait à l'éther, sèche, chasse l'éther et distille. Eb. : 171° - 173° sous 14 mm. La solution aqueuse ne contient plus d'acide. Rendement : 90 o/o. Constantes physiques : $E_{4,5\text{ mm.}}$: $141^{\circ}5$ - 142° , $d_{0^{\circ}\text{ surfusion}}$: 1,4424, $d_{20^{\circ}}$: 1,4230, $n_D^{20^{\circ}}$: 1,6780 (Abbe). R. M. : 61,763. Point de fusion : 12° - 14° .

Anal. : Calc. o/o : C, 61,82 ; H, 3,89 ; Br, 34,28. — Tr. : C, 61,85 ; H, 3,95 ; Br, 33,88.

α -naphtylacétylène, XIII ($C_{12}H_8$) (5). — On verse lentement 4 g. de XII dans 40 cm³ d'une solution étherée de phényllithium (7 g. de bromobenzène). On agite, la réaction est vigoureuse et du bromure de lithium précipite. On décompose sur glace, chasse l'éther, sèche soigneusement et distille. E : 92° sous 4 mm. Rendement : 90 o/o. Constantes physiques : E : 92° sous 4 mm. $d_{0^{\circ}\text{ surfusion}}$: 1,0660, $d_{20^{\circ}}$: 1,0513, $n_D^{20^{\circ}}$: 1,6360 (Abbe). R. M. : 51,896. Point de fusion : 1° - 2° .

Anal. : Calc. o/o : C, 94,7 ; H, 5,3. — Tr. : C, 94,1 ; H, 5,4.

DÉRIVÉS MÉTALLIQUES DE XIII. — 1^o *Sel de cuivre*. — Réactif : SO_4Cu cristallisé 4 g. + eau pour dissoudre ; ammoniacque à 20 o/o, 8 cm³ ; chlorhydrate d'hydroxylamine, 6 g. ; eau q. s. 100 cm³. On favorise la réaction par quelques gouttes d'alcool, il se forme alors un précipité jaune, insoluble dans l'eau et les solvants organiques. Le sel de cuivre, traité par le cyanure de potassium en présence d'alcool et d'éther, régénère l'acétylénique très pur : point de fusion : 2° - 3° .

2^o *Sel mercurique, XIV*. — Réactif de Nessler : 160 cm³ d'eau, 66 g. de chlorure mercurique, 163 g. d'iodure de potassium puis

125 cm³ de soude à 10 o/o. On ajoute au réactif de Nessler l'acétylénique en solution dans l'alcool et le sel mercurique précipite. On lave ce précipité à l'eau puis à l'alcool. On le recristallise dans un mélange benzène-alcool 1 : 1. Aiguilles incolores qui présentent deux points de fusion au bloc : 180°-181° et, après resolidification sur le bloc, à 186°-187°.

Diphényl(α-naphtyléthynyl)carbinol, XV (C₂₅H₁₈O). — On prépare une solution étherée de phényllithium à partir de 15,7 g. de bromobenzène, 1,8 g. de lithium et 60 cm³ d'éther anhydre. On titre le lithien à l'iode (20) et prélève, sous azote, la quantité nécessaire pour 2,4 g. de XII dilué dans 10 cm³ d'éther anhydre. La réaction est vigoureuse et l'éther se met à bouillir. Après refroidissement on ajoute 2 g. de benzophénone et le mélange est abandonné 1 heure après l'avoir homogénéisé par un léger chauffage. On décompose sur glace, décante, lave plusieurs fois la solution étherée à l'eau et sèche. Après évaporation de l'éther sous vide, on obtient une huile insoluble dans l'éther de pétrole 30°-60°, soluble dans l'éther, l'alcool, le benzène, le cyclohexane. La chromatographie conduit à une huile incolore, visqueuse, incristallisable.

Chlorure de diphényl(α-naphtyléthynyl)méthyle, VII (C₂₅H₁₇Cl). — A l'huile provenant des 2,4 g. de XII on ajoute 10 cm³ d'éther de pétrole, 30°-40°, et l'on verse sur cette suspension, en agitant et en refroidissant, 0,7 g. de PCl₃ dilué par 4 cm³ d'éther de pétrole 30°-40°; tout se dissout. On abandonne 15 minutes, il se forme un précipité blanc que l'on essore, lave avec une solution de bicarbonate de sodium à 10 o/o, à l'eau et sèche. On recristallise dans un mélange éther-éther de pétrole 30°-40°. On obtient 2,5 g. de beaux cristaux hexagonaux incolores qui fondent, sans décomposition, à 103°-104°. Rendement : 65 o/o par rapport à XII. Ce chlorure s'abîme lentement à l'air s'il est impur.

Anal. : Calc. o/o : C, 85,09 ; H, 4,85 ; Cl, 10,04. — Tr. : C, 84,73 ; H, 4,87 ; Cl, 10,13.

α-naphtoyl-1 gémidiphényl-2 éthylène, XVI (C₂₅H₁₈O). — 1° A partir du carbinol XV. On chauffe au reflux, le carbinol avec de l'alcool contenant 10 o/o de SO₄H₂ concentré pendant 1/2 heure. Au refroidissement des aiguilles jaune pâle précipitent. On recristallise dans l'alcool. Point de fusion : 109°-110°. Rendement excellent. 2° A partir du chlorure VII, on chauffe, au reflux, le chlorure dans l'alcool pendant 1/4 d'heure. Au refroidissement, des aiguilles jaune pâle précipitent. On recristallise dans l'alcool. Point de fusion :

109°-110°. Rendement : 90 o/o. Point de fusion mélangé avec la cétone provenant du carbinol : 109°-110°.

Anal. : Calc. o/o : C, 89,77 ; H, 5,42. — Tr. : C, 89,50 ; H, 5,34.

Diphényl-9.11 di 2-naphtyl-10.12 naphtacène, III (C₅₀H₃₂). — On mélange 0,15 g. de chlorure VII avec une goutte de quinoléine dans un tube à essai. On fait le vide et plonge le tube dans un bain à 140° puis on fait monter lentement la température jusqu'à 215°. Le mélange réagit rapidement vers 170°. L'opération dure environ 40 minutes. On laisse refroidir et reprend par l'acétone. On obtient ainsi un précipité contenant deux produits : un blanc et un rouge à caractères rubréniques. On sépare la majeure partie du produit blanc par sublimation sous vide de la trompe à eau à 260°. Le produit blanc inconnu fond à 272° et a pour composition centésimale : C, 91,58 ; H, 4,81. Il reste dans le tube de sublimation une laque rouge que l'on cristallise alternativement dans le tétrachlorure de carbone et l'acétone afin de séparer complètement le rubrène du produit blanc. On termine par une cristallisation dans l'oxyde de butyle puis une autre dans l'acide acétique. On obtient de beaux cristaux en aiguilles rouges, fondant instantanément au bloc d'or à 301°-302°. Le point de fusion mélangé avec l'isomère fondant à 301°-302° est de 301°-302°. Rendement en produit pur : 25 o/o.

CHAPITRE III

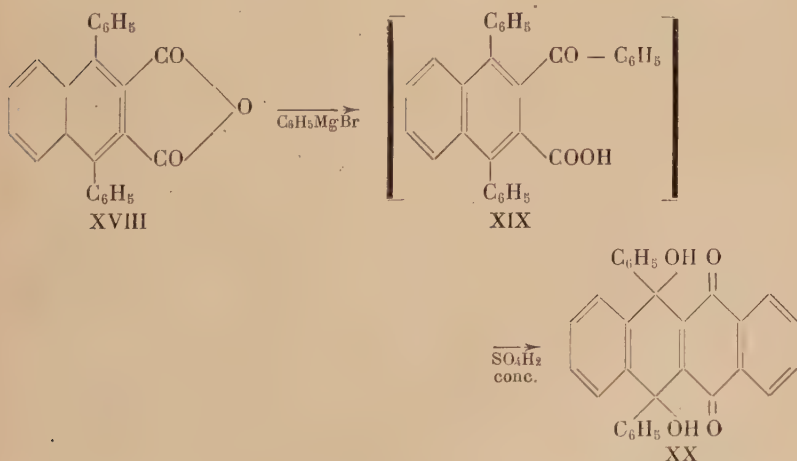
ESSAIS DE SYNTHÈSE DU TÉTRAPHÉNYL-9.10.11.12 BENZO-1.2 NAPHTACÈNE A PARTIR DE CÉTO-ACIDES. DÉRIVÉS DE CES CÉTO-ACIDES

En vue d'apporter des preuves supplémentaires aux structures attribuées à nos trois rubrènes, nous avons entrepris une nouvelle synthèse de l'un d'eux, mais cette fois-ci par une voie non rubrénique, ce qui devait procurer un argument totalement indépendant des précédents. Ce recoupement serait de plus de poids encore si la synthèse portait sur un rubrène autre que celui qui vient d'être préparé. Aussi avons-nous choisi comme objectif de cette opération le rubrène monoangulaire. Ajoutons que, si des rubrènes ont été déjà préparés avant nous (37, 44, 45), par des voies non rubréniques, aucune synthèse de « benzorubrène » angulaire n'avait encore été

faite; cette raison nous a paru justifier les nombreuses tentatives que nous avons faites pour la réaliser.

Afin d'éviter les complications inhérentes à la séparation d'isomères, nous avons d'abord essayé de préparer le tétraphényl-9.10.11.12 benzo-1.2 naphtacène, XVII, composé plus simple à obtenir que IV, car il a quatre substituants identiques alors que pour IV, il faut introduire un substituant différent des trois autres et, ceci, en une place bien déterminée. La synthèse de XVII n'est pas dénuée d'intérêt, en effet, outre la mise au point des réactions nous permettant ultérieurement de préparer IV, elle apporte déjà une preuve, par déduction des données spectrales, à la structure que nous avons attribuée à l'isomère IV. En effet, les composés IV et XVII ne se différencient que par la substitution d'un naphtyle à un phényle, substitution qui, au point de vue spectral, n'apporte pas de variations dans la position des maxima d'absorption, comme il l'a été constaté sur les spectres du tétraphényl-9.10.11.12 naphtacène et du diphényl-9.11 di α -naphtyl-10.12 naphtacène. Comme le spectre de XVII (chap. IV) se révèle être identique à celui de l'un des isomères auquel avait été attribuée la formule IV, cela nous permet d'apporter déjà, une seconde confirmation assez démonstrative à la distribution des formules III, IV et V, que nous avons effectuées antérieurement aux trois isomères.

Dans ce chapitre, nous exposerons une première tentative de synthèse suggérée par un travail de Bergmann (21) sur la production de naphtacènes. Nous devons dire tout de suite qu'elle n'a pas conduit aux produits attendus, bien qu'elle ait été conduite suivant deux voies différentes, l'une des réactions ayant pris chaque fois un tour autre que celui qu'il aurait fallu.



La méthode préconisée par Bergmann pour obtenir le squelette naphtacénique consiste à condenser le bromure de phénylmagnésium sur l'anhydride diphényl-1.4 naphthalène dicarboxylique-2.3, XVIII, ce qui devrait conduire au céto-acide, XIX. La cyclisation ultérieure, opérée par l'acide sulfurique, a donné, d'après l'auteur, un résultat tout à fait inattendu : au lieu d'aboutir normalement à la diphényl-9.10 naphtacènequinone-11.12, elle aurait fourni un produit d'oxydation de ce corps, la diphényl-9.10 dihydroxy-9.10 dihydro-9.10 naphtacènequinone-11.12, XX, l'agent oxydant ayant été l'acide sulfurique.

Ces faits appellent plusieurs observations. Pour des raisons qu'il n'exprime pas, l'auteur n'a pas poursuivi l'identification de ce deuxième produit, XX, qui n'était pas encore connu, par passage à des corps connus (diphényl-9.10 naphtacènequinone-11.12, par exemple). De plus le céto-acide, XIX, intermédiaire, n'a pas été obtenu à l'état cristallisé. Il faut ajouter que l'analyse de la prétendue quinone XX fait apparaître un notable excès de carbone (82,3 et 82,1 pour 81,0 valeur théorique pour $C_{30}H_{20}O_4$). Enfin, nos propres essais sur les céto-acides XXII et XXV, corps qui peuvent être considérés comme des benzologues supérieurs du céto-acide XIX, ont conduit systématiquement à des structures fluoréniques et non pas naphtacéniques. Dans ces conditions, nous pensons que la structure naphtacénique du produit préparé par Bergmann doit être remise en question.

Pour obtenir par cette méthode le squelette du benzo-1.2 naphtacène on aurait pu supposer qu'il suffisait de remplacer dans le céto-acide XIX le benzoyl par un reste naphtoyle. Avec l' α -naphtoyle, la cyclisation se serait faite par le sommet β donnant ainsi un benzoangulaire (passage de XXII à XXXVII). Avec le β -naphtoyle, au contraire, on aurait pu avoir deux cyclisations, l'une par le sommet α aboutissant au même benzoangulaire qu'avec le reste α -naphtoyle (passage de XXV à XXXVII), l'autre par le sommet β' donnant un benzolinéaire (passage de XXV à XXVIa). Cette dernière probabilité est bien moindre, la cyclisation angulaire ayant largement le pas sur la linéaire dans la plupart des exemples connus où les deux cyclisations sont possibles. En ce qui nous concerne aucune des cyclisations escomptées que ce soit dans la série α ou que ce soit dans la série β , ne s'est faite, mais, comme on vient de le dire, elle est exclusivement du type fluorénique, XXIII et XXVI, et tous les efforts pour y échapper ont été vains.

§ I. — Essais de cyclisation et dérivés de l'acide diphenyl-1.4
 α -naphtoyl-3 naphthalène carboxylique-2, XXII.

Les quelques essais de condensation du naphthalène par la méthode Friedel et Craft sur l'anhydride XVIII ont échoué; il est d'ailleurs probable, d'après les travaux de Barry Barnett (22), qu'une telle méthode nous aurait conduit à une condensation sur le sommet β du naphthalène. Nous n'avons pas poursuivi ces essais et nous avons orienté nos recherches vers des méthodes qui ne mettaient en jeu que des réactifs donnant d'une manière certaine la condensation sur le sommet désiré du naphthalène.

La principale méthode donnant le reste naphtoyle désiré consisterait en la condensation du magnésien de l' α -bromonaphthalène ou du β -bromonaphthalène sur l'anhydride XVIII. Tous les essais tentés avec le bromure d' α -naphtylmagnésium en vue d'obtenir le céto-acide XXII ont échoué. Toutes modifications : quantités de réactifs mises en jeu, temps et température de chauffage, solvants..., nous ont toujours conduit à des mélanges complexes sans jamais nous permettre d'isoler la moindre quantité de céto-acide. Seule, la méthode de Blaise (23), déjà employée avec succès dans d'autres travaux par Rigaudy (24), nous a permis par l'emploi du chlorure d' α -naphtylzinc, d'obtenir le céto-acide, XXII.

Le céto-acide, XXII n'est pas extractible au carbonate de sodium, ceci est vraisemblablement dû à ce qu'il se trouve sous une forme pseudo, XXIIc; ce fait est bien connu pour l'acide *o*-benzoylbenzoïque et ses homologues (XXV). Cet état « pseudo » pourrait peut-être expliquer les difficultés d'obtention des divers dérivés de la fonction acide tels que chlorure et ester. Nous avons pu obtenir, avec des rendements moyens l'ester éthylique, XXIIa, du céto-acide, XXII mais, par contre, nous n'avons pas pu préparer son chlorure d'acide, XXIIb, par l'emploi des agents chlorurants usuels.

D'après les diverses préparations de quinone décrites dans la littérature (21, 26, 27, 28) par cyclisation d'acide *o*-aroyl aryl carboxylique nous pensions pouvoir préparer la diphenyl-9.10 benzo-1.2 naphthalènequinone-11.12, XXXVII, en cyclisant le céto-acide XXII. Les méthodes connues comme les plus efficaces pour la cyclisation n'ont conduit qu'à la phényl-2 α -naphtoyl-1 benzo-3-4 fluorénone, XXIII. Plusieurs considérations théoriques et expérimentales nous ont confirmé cette structure.

Si la cyclisation du céto-acide XXII ne s'effectue pas sur le reste α -naphtoyle mais sur le phényle voisin du carboxyle, elle conduit à une structure fluorénique, XXIII, le reste α -naphtoyle restant en substituant; par contre, si la cyclisation s'effectue sur le reste α -naphtoyle, on obtient la structure benzonaphtacénique angulaire, XXXVII. De même pour le céto-acide XXV, si la cyclisation s'effectue

tue sur le phényle voisin du carboxyle, on obtient une structure fluorénique XXVI avec un reste β -naphtoyle comme substituant, alors que si elle a lieu sur le reste β -naphtoyle, on doit aboutir à deux structures naphtacéniques : une benzonaphtacénique angulaire XXXVII, si la cyclisation se fait par le proton α , et une benzonaphtacénique linéaire XXVIa si la cyclisation se fait par le proton β' , les quatre composés XXIII, XXVI, XXVIa et XXXVII, ont évidemment la même formule brute, $C_{34}H_{20}O_2$. Les deux produits de la cyclisation du céto-acide XXII (série α) et du céto-acide XXV (série β , 2^e paragraphe de ce chapitre) sont deux produits différents. De plus ces deux produits sont également différents de la diphenyl-9.10 benzo-1.2 naphtacènequinone-11.12, XXXVII, composé qui a été préparé par une autre méthode donnant avec certitude cette structure. Ceci montre que le produit de la cyclisation du céto-acide, XXII, d'après ce que nous avons dit précédemment, n'a pas la structure benzonaphtacénique angulaire, XXXVII ; il ne peut donc avoir que la structure fluorénique XXIII. Pour le produit de cyclisation de céto-acide XXV nous éliminons pour la même raison la possibilité d'une structure benzonaphtacénique angulaire, il ne peut donc avoir que la structure fluorénique XXVI ou la structure benzonaphtacénique linéaire XXVIa. Toutefois cette deuxième possibilité n'est pas à retenir car la réduction du composé XXVII, obtenue par phénylation du produit de cyclisation du céto-acide XXV, ne conduit pas à une substance rubrénique alors que la réduction du composé XXXVIII, obtenu par phénylation de la diphenyl-9.10 benzo-1.2 naphtacènequinone-11.12, conduit bien à une substance rubrénique (Les substances rubréniques sont facilement identifiées, même en trace, par leur spectre d'absorption caractéristique).

Une deuxième confirmation de ces structures fluoréniques est apportée par le fait que les deux produits XXIII et XXVI ont deux fonctions carbonyles phénylables. La réduction des composés phénylés, XXIV et XXVII, ne conduit pas à des substances naphtacéniques.

Les produits de cyclisation XXIII et XXVI n'ont donc pas une structure naphtacénique, ils ne peuvent donc avoir, d'après leurs formations et leurs propriétés, qu'une structure fluorénique.

Il semble donc que la cyclisation ne puisse se faire que sur le phényle voisin du carboxyle pour donner la structure de la fluorénone. Ceci doit être dû à une désensibilisation du proton β du reste α -naphtoyle par le groupement carbonyle, fait bien connu dans ce genre de cyclisation, tandis que le phényle voisin, qui n'a pas de groupement désactivant, garde toute son aptitude à subir cette cyclisation. Nous avons bien essayé, pour tourner cette difficulté, de réduire le reste α -naphtoyle en α -naphtobenzyle par la méthode que décrit Barry-Barnett pour un cas analogue (29), mais tous nos essais de réduction ont échoué, nous retrouvions à chaque fois le produit

de départ inaltéré. De semblables échecs ont déjà été constatés par Ch. Dufraisse, A. Allais et J. Robert pour un cas voisin (46).

La fluorénone XXIII se phényle facilement par le phényllithium pour donner le (phényl α -naphtyl hydroxy méthyl)-1 diphényl-2.9 benzo-3.4 fluorénol, XXIV. Le produit XXIV a deux hydrogènes mobiles, ce qui montre que XXIII a bien deux fonctions carbonyles phénylables.

Partie expérimentale.

Diphénylisobenzofuranne. — Ce produit est préparé suivant la technique Etienne (30).

Anhydride époxy-1.4 tétrahydro-1.2.3.4 diphényl-1.4 naphthalène dicarboxylique-2.3, XXI ($C_{24}H_{16}O_4$) (31 et 32). — On dissout à froid 7 g. de diphénylisobenzofuranne dans 200 cm³ d'éther anhydre et l'on ajoute, en agitant, 2,8 g. d'anhydride maléique dissous dans 20 cm³ d'éther anhydre. La solution se colore immédiatement en rouge puis se décolore rapidement et l'époxy précipite. On essore, lave à l'éther, sèche et obtient 9 g. de produit blanc fondant, avec décomposition, à 232°-234°. Rendement : 95 o/o.

Anhydride diphényl-1.4 naphthalène dicarboxylique-2.3, XVIII ($C_{24}H_{14}O_3$) (31). — On chauffe au reflux 10 g. de XXI dans 60 cm³ d'acide acétique saturé d'acide bromhydrique gazeux (4 à 5 M) jusqu'à disparition du dégagement d'acide bromhydrique (1 à 2 heures). On laisse refroidir, l'anhydride précipite. Par concentration de la liqueur-mère, on obtient un deuxième jet. L'anhydride est lavé à l'éther et séché à 150° sous vide. Point de fusion du produit brut : 280°-281°. Recristallisé dans l'acide acétique ou le benzène il fond à 280°-281°. Rendement : 85 o/o.

Anal. : Calc. o/o : C, 82,2 ; H, 4,0. — Tr. : C, 82,0 ; H, 3,8.

Chlorure d' α -naphtylzinc. — Le bromure d' α -naphtylmagnésium est préparé suivant la technique d'*Organic Syntheses* (33) et titré par la méthode de Job et Reich (20). Le zincique est fait par action d'une solution d'éthéro-chlorure de zinc sur le magnésien avec l'appareillage et selon la technique de Rigaudy (24).

Acide diphényl-1.4 α -naphtoyl-3 naphthalène carboxylique-2, XXII ($C_{34}H_{22}O_3$). — La solution benzénique du zincique (2,5 fois la théorie) est chauffée, dans un tricol, au reflux du benzène, on lui ajoute alors en agitant vigoureusement, une suspension de 5 g. d'anhydride XVIII dans 50 cm³ de benzène bouillant. La solution se colore en jaune-orangé et le complexe organo-zincique précipite. On chauffe au reflux, en agitant, pendant 4 heures. On laisse refroidir, décante le benzène et traite le résidu solide par du benzène et de

l'acide chlorhydrique à 50 o/o; le benzène-mère, hydrolysé, ne contient pas de céto-acide.

Après décomposition du complexe, le benzène est lavé à l'eau puis le mélange est entraîné à la vapeur. Le résidu solide est repris à l'éther que l'on lave avec de l'acide chlorhydrique à 10 o/o, puis avec une solution de bicarbonate de sodium à 10 o/o. On le sèche sur sulfate de sodium anhydre. La solution éthérée laisse, quelquefois, déposer un produit blanc de composition inconnue qui a un point de fusion supérieur à 300°. La solution éthérée, filtrée au préalable s'il y a un précipité, est concentrée. Le céto-acide est cristallisé dans un mélange cyclohexane-benzène : 1.1. Après désolvation, le céto-acide fond à 245°-246°. Rendement : 70 o/o. Il donne une coloration bleu-vert avec SO_4H_2 concentré. Ce céto-acide est triboluminescent.

Anal. : Calc. o/o : C, 85,50 ; H, 4,60. — Tr. : C, 85,32 ; H, 4,39.

La solution de bicarbonate, acidifiée, précipite une petite quantité d'acide blanc de composition inconnue fondant à 284°-285° qui ne donne pas de réaction colorée avec SO_4H_2 concentré.

Diphényl-1.4 α -naphtoyl-3 naphtalène carboxylate d'éthyle-2, XXIIa ($\text{C}_{36}\text{H}_{26}\text{O}_3$). — On fait bouillir, au reflux pendant 2 heures ; 0,1 g. d'acide dans 20 cm³ d'alcool absolu saturé d'acide chlorhydrique gazeux. Après avoir chassé l'alcool, on ajoute de nouveau 20 cm³ d'alcool saturé d'acide chlorhydrique et fait bouillir encore 1 heure. Cette solution est reprise par du benzène et de l'eau. La solution benzénique décantée est lavée au carbonate de sodium 10 o/o, séchée, puis évaporée. L'ester est cristallisé dans l'alcool. Il fond à 157°-158°. Rendement : 50 o/o.

Anal. : Calc. o/o : C, 85,35 ; H, 5,17. — Tr. : C, 84,63 ; H, 5,48.

Phényl-2 α -naphtoyl-1 benzo-3.4 fluorénone, XXIII ($\text{C}_{34}\text{H}_{20}\text{O}_2$). — On dissout 2 g. de céto-acide, à froid, dans 100 cm³ d'acide sulfurique concentré. La solution est bleu-vert, on l'abandonne 2 heures à température ambiante. Cette solution est décomposée par de la glace et le précipité orangé est extrait au benzène. La solution benzénique est lavée à l'eau puis avec une solution de carbonate de sodium à 10 o/o. On la sèche puis évapore le benzène et fait cristalliser la fluorénone dans l'acide acétique. On obtient 1,3 g. d'un produit orangé fondant instantanément à 223°-224°. Rendement : 70 o/o.

Anal. : Calc. o/o : C, 88,60 ; H, 4,36. — Tr. : C, 88,31 ; H, 4,57.

(Phényl- α naphtyl hydroxy méthyl)-1 diphényl-2.9 benzo-3.4 fluorénol, XXIV ($\text{C}_{46}\text{H}_{32}\text{O}_2$). — Sur une suspension de 0,1 g. de XXIII dans 5 cm³ de benzène anhydre, on ajoute un excès (3 à 4 fois) d'une solution éthérée de phényllithium. On abandonne 1 heure à température ambiante puis décompose sur glace. La solution organique est lavée avec une solution d'acide chlorhydrique à 10 o/o,

puis avec une solution de carbonate de sodium à 10 o/o et séchée. On concentre et fait cristalliser dans le toluène. On obtient 0,1 g. d'un produit blanc fondant à 271°-272°. Rendement : 70.0/o.

Anal. : Calc. o/o : C, 89,60 ; H, 5,19 ; H_{mobile}, 0,32. — Tr. : C, 89,85 ; H, 5,46 ; H_{mobile}, 0,33.

§ II. — Essais de cyclisation et dérivés de l'acide diphenyl-1.4 β-naphtoyl-3 naphtalène carboxylique-2.

Pour les raisons que nous avons exposées précédemment nous avons préparé, par une voie identique à celle de XXII, le céto-acide XXV. Le β-bromonaphtalène est obtenu par deux méthodes : celle de Sontag (34) pour les petites quantités et celle de Newman (35) pour les quantités plus importantes.

La préparation du chlorure de β-naphtylzinc, ainsi que sa condensation sur l'anhydride XVIII, se fait de la même façon que pour le dérivé α. Toutefois les rendements de la condensation sont nettement meilleurs que dans le premier cas. Le céto-acide XXV n'est pas extractible au carbonate de sodium, vraisemblablement pour les mêmes raisons que celles données pour le céto-acide XXII, mais donne, par contre, facilement un ester éthylique, XXVa et un chlorure d'acide, XXVb.

Tous les essais de cyclisation en vue d'obtenir la structure benzonaphtacénique ont échoué et nous ont toujours conduit à la phényl-2 β-naphtoyl-1 benzo-3.4 fluorénone, XXVI. Il semble donc, ici aussi, que la cyclisation ne puisse se faire que sur le phényle voisin du carboxyle pour donner la structure fluorénique. A l'encontre de ce qui se passe dans la cyclisation du céto-acide XXII où nous ne trouvons, quel que soit l'agent cyclisant employé, qu'un seul produit, la fluorénone XXIII, nous trouvons toujours, dans le produit de cyclisation du céto-acide XXV, des quantités plus ou moins importantes suivant l'agent cyclisant employé, d'un produit orangé de constitution inconnue. Ce produit orangé, a pour analyse centésimale C o/o, 87,64 et H o/o, 4,60, alors que la composition centésimale de la fluorénone XXVI, qui est rouge-orangé, est C o/o, 88,60 et H o/o, 4,36. Le produit orangé fond à 292°-293°. On constate une dépression des points de fusion en mélange de ce produit avec XXVI, avec XXIII ou avec XXXVII.

La fluorénone XXVI, comme XXIII, se phényle facilement par le phényllithium en (phényl β-naphtyl hydroxy méthyl)-1 diphenyl-2.9 benzo-3.4 fluorénol, XXVII.

Partie expérimentale.

β-bromonaphtalène. — Ce produit est préparé par action du PBr₃ sur le β-naphtol suivant la technique de Sontag (34) ou par décom-

position par BrK du complexe mercurique du diazo de la β -naphtylamine selon la méthode de Newman (35).

Chlorure de β -naphtylzinc. — Le bromure de β -naphtylmagnésium est préparé suivant la technique de Willemart (36) et le zincique selon la méthode de Rigaudy (24).

Acide diphenyl-1.4 β -naphtoyl-3 naphtalène carboxylique-2, XXV ($C_{34}H_{22}O_3$). — La technique est identique à celle du dérivé α . La purification du céto-acide, XXV, se fait facilement par cristallisation dans le benzène. Il fond à 230° - 231° . Rendement : 85 o/o. Il donne une coloration vert foncé dans SO_4H_2 concentré. Le céto-acide XXV est triboluminescent.

Anal. : Calc. o/o : C, 85,50 ; H, 4,60. — Tr. : C, 85,11 ; H, 4,43.

Diphenyl-1.4 β -naphtoyl-3 naphtalène carboxylate d'éthyle-2, XXVa ($C_{36}H_{26}O_3$). — La technique est identique à celle du dérivé α . Point de fusion instantanée : 151° - 152° . Rendement : 70 o/o.

Anal. : Calc. o/o : C, 85,35 ; H, 5,17. — Tr. : C, 85,42 ; H, 5,41.

Chlorure de l'acide diphenyl-1.4 β -naphtoyl-3 naphtalène carboxylique-2, XXVb ($C_{34}H_{21}O_2Cl$). — On chauffe au reflux, pendant 2 heures $1/2$, 0,1 g. d'acide avec 5 cm³ de chlorure de thionyle. On chasse sous vide l'excès de $SOCl_2$ et reprend le résidu par de l'éther anhydre pour faire cristalliser le produit. On essore et lave à l'éther anhydre. Le chlorure fond, avec décomposition, à 185° - 186° . Rendement : 80 o/o.

Anal. : Calc. o/o : Cl, 7,13. — Tr. : Cl, 7,38.

Phényl-2 β -naphtoyl-1 benzo-3.4 fluorénone, XXVI ($C_{34}H_{20}O_2$). — On dissout à froid 1 g. de céto-acide XXV dans 50 cm³ d'acide sulfurique concentré et abandonne 2 heures à température ambiante. La solution est décomposée par de la glace et le précipité rouge est extrait au benzène. La solution benzénique est lavée à l'eau puis à une solution de carbonate de sodium à 10 o/o ; on la sèche et évapore le benzène. On cristallise deux fois dans l'acide acétique et obtient 0,47 g. d'un produit rouge-orangé fondant à 263° - 264° . Rendement : 50 o/o.

Anal. : Calc. o/o : C, 88,60 ; H, 4,36. — Tr. : C, 88,33 ; H, 4,18.

Les solutions-mères de cristallisation laissent déposer, après un certain temps, 0,1 g. environ de cristaux orangés fondant à 292° - 293° qui donnent à l'analyse C 0/o, 87,64 et H 0/o, 4,60.

(Phényl β -naphtyl hydroxy méthyl)-1 diphenyl-2.9 benzo-3.4 fluorénol, XXVII ($C_{46}H_{32}O_2$). — La technique de préparation est identique à celle du dérivé α . On cristallise dans un mélange cyclohexane-

benzène 1 : 1. Cristaux blancs fondant à 305°-306°. Rendement : 60 o/o.

Anal. : Calc. o/o : C, 89,60 ; H, 5,19 ; H_{mobile}, 0,32. — Tr. : C, 89,65 ; H, 4,85 ; H_{mobile}, 0,35.

CHAPITRE IV

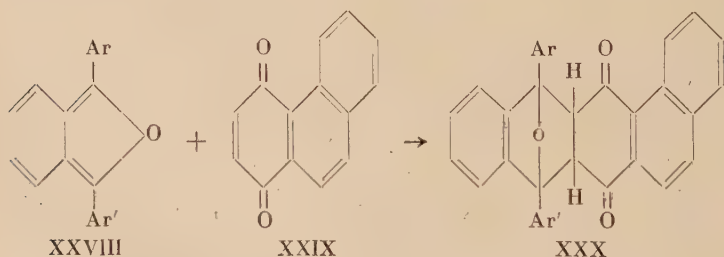
SYNTHÈSE DU TÉTRAPHÉNYL-9.10.11.12 BENZO-1.2 NAPHTACÈNE ET DU TRIPHÉNYL-9.10.11 BENZO-1.2 NAPHTACÈNE.

LEURS PROPRIÉTÉS PHOTOCHIMIQUES.

SYNTHÈSE

DU TRIPHÉNYL-9.11.12 α -NAPHTYL-10 BENZO-1.2 NAPHTACÈNE ET DU TRIPHÉNYL-10.11.12 α -NAPHTYL-9 BENZO-1.2 NAPHTACÈNE

Comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent, le squelette du benzo-1.2 naphtacène ne peut être obtenu par cyclisation de céto-acides. Pour créer cette structure, il faut donc employer une méthode de synthèse qui ne fasse pas appel à la fermeture d'un cycle. La méthode qui s'impose alors est celle préconisée par Dufraisse et Compagnon (37), pour la synthèse naphtacénique. Elle consiste en une synthèse diénique entre un diarylisobenzofuranne, XXVIII, et une quinone. La quinone que nous employons, mettant en place le benzoangulaire voulu, est la phénanthrènequinone-1.4, XXIX. Cette synthèse diénique nous donne immédiatement le squelette benzo-1.2 naphtacénique, XXX.

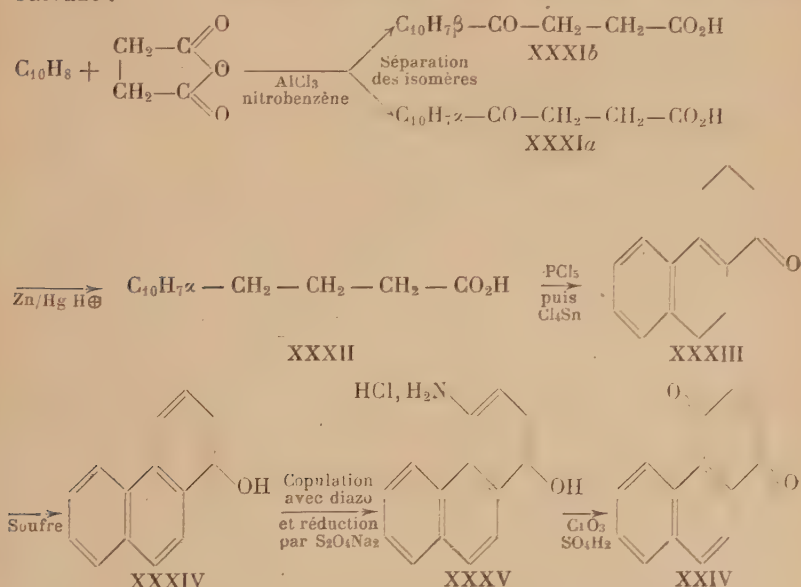


Pour obtenir le tétraphényl-9.10.11.12 benzo-1.2 naphtacène, XVII, il suffit donc de prendre le diphenylisobenzofuranne comme diène et, pour le triphényl-9.11.12 α -naphtyl-10 benzo-1.2 naphtacène, IV, le diène est le phényl α -naphtylisobenzofuranne. La formation de ce

dernier benzo-naphtacène apporte toutefois une difficulté, celle de la séparation des deux isomères de position qui prennent naissance au moment de la synthèse diénique suivant que Ar ou Ar' se trouvent être le naphthyle dans la formule XXX.

Pour limiter les désagréments d'une nouvelle impasse, nous avons pris d'abord la voie la plus simple, celle où l'on évitait l'introduction d'un naphthyle au milieu de trois phényles et ceci en une position strictement déterminée. En faisant d'abord la synthèse du corps tétraphénylène homogène, nous avons l'avantage d'une économie de temps en cas d'échec, et, en cas de succès, nous obtenions déjà, par déduction des données spectrales, une première solution approchée du problème en vue, tout en faisant une mise au point des réactions nécessaires pour atteindre la structure exacte en projet.

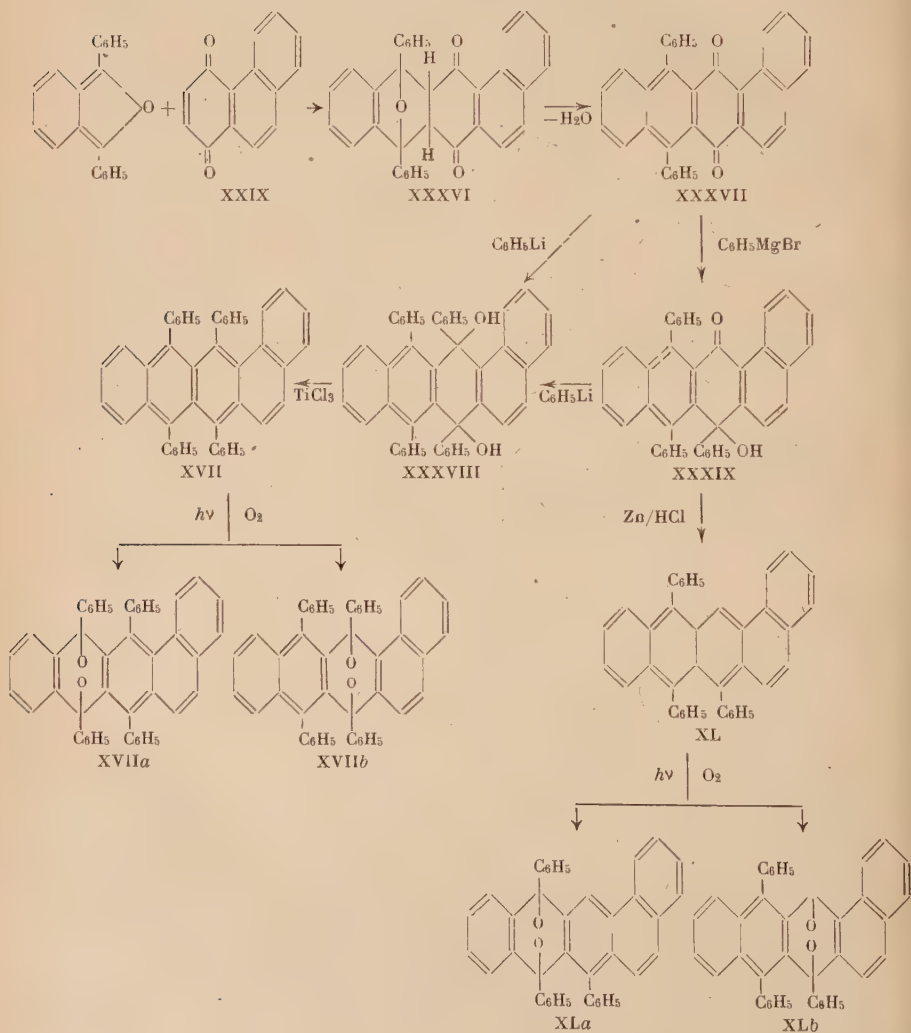
Nous avons d'abord préparé la phénanthrène quinone-1.4 (38). La préparation, qui est assez laborieuse, a été conduite d'après le schéma suivant :



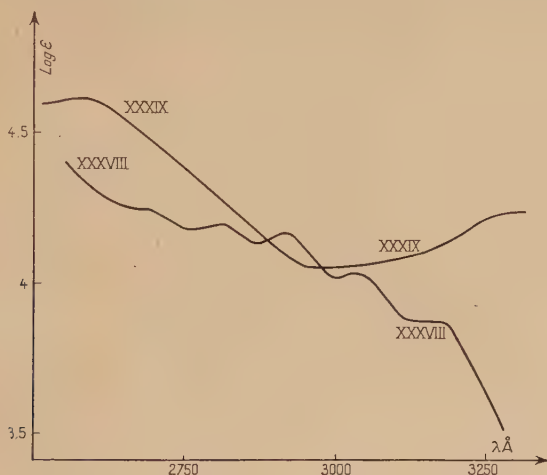
Il semblerait, *a priori*, inutile de séparer les deux acides isomères : l'acide α -naphthoyl-3 propionique, XXXIa et l'acide β -naphthoyl-3 propionique, XXXIb ; XXXIb devant conduire théoriquement, tout comme XXXIa, mais par la voie inverse, à la phénanthrène quinone-1.4, XXIX. Les essais tentés sur l'acide XXXIb nous ont montré, d'une part, que l'aromatisation de l'isomère de XXXIII, le céto-4 tétrahydro-1.2.3.4 phénanthrène, par le soufre ne donnait qu'un très faible rendement en phénanthrol-4, isomère de XXXIV, et que, d'autre part, sa copulation avec le diazo de l'acide sulfanili-

que donnait un mélange de dérivés 1.4 et 3.4. Ce mélange nous conduisait, après oxydation, à deux phénanthrènes quinones : la 1.4 et la 3.4 dont la séparation est très difficile. Il est donc nécessaire, si l'on veut obtenir la phénanthrène quinone-1.4 à l'état pur, de séparer les isomères, XXXIa et XXXIb, et de ne faire la suite de réaction qu'à partir de l'acide α -naphtoyl-3 propionique, XXXIa.

§ I. — Le tétraphényl-9.10.11.12 benzo-1.2 naphtacène
et le triphényl-9.10.11 benzo-1.2 naphtacène.
Leurs propriétés photochimiques.



La synthèse diénique entre la phénanthrènequinone-1.4 et le diphenylisobenzofuranne se fait, suivant la technique de Dufraisse et Compagnon (37), en mouillant simplement le mélange des deux solides par du chloroforme. L'adduct ou diphenyl-9.10 époxy-9.10 tétrahydro-9.9'.10.10' benzo-1.2 naphtacènequinone-11.12, XXXVI ne se déshydrate pas par l'acide sulfurique concentré comme dans le cas de Dufraisse et Compagnon, il faut employer une solution d'acide acétique saturée d'acide bromhydrique gazeux pour obtenir la diphenyl-9.10 benzo-1.2 naphtacène, quinone-11.12, XXXVII. Cette qui-



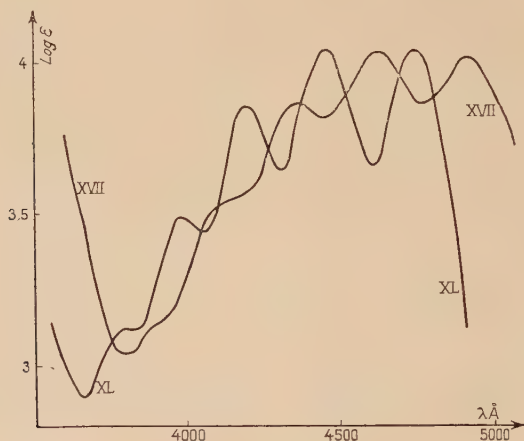
Courbe n° 3.

Tétraphényl-9.10.11.12 dihydroxy-11.12 dihydro-11.12 benzo-1.2 naphtacène, XXXVIII. 2,45 mg/100 cm³ Ether anh.

Triphényl-9.10.11 hydroxy-11 céto-12 dihydro-11.12 benzo-1.2 naphtacène, XXXIX. 2,164 mg/100 cm³ Ether anh.

none, traitée à froid par une solution étherée de phényllithium, donne un diquinol : le tétraphényl-9.10.11.12 dihydroxy-11.12 dihydro-11.12 benzo-1.2 naphtacène, XXXVIII (courbe d'absorption en U. V. n° 3), alors que, traitée dans les mêmes conditions par une solution étherée de bromure de phénylmagnésium, elle conduit à un monoquinol. Cette monocondensation est vraisemblablement due à l'encombrement stérique du benzoangulaire, le reste — OMgBr devant être considéré comme beaucoup plus encombrant que le reste — OLi ; c'est pourquoi nous avons attribué à ce monoquinol la formule XXXIX (courbe d'absorption en U. V. n° 3). Le composé XXXIX, traité par le phényllithium, redonne le même diquinol, XXXVIII, que celui qui est obtenu par condensation directe du

phényllithium sur la quinone XXXVII. Nous n'avons isolé qu'un seul diquinol alors que nous aurions pu nous attendre à un mélange de diquinols *cis* et *trans*. Tous les essais de réduction par les méthodes classiques du diquinol, XXXVIII, telles que iodure de potassium en milieu acétique, fer en milieu acétique..., ont échoué, que l'on opère à pression normale ou sous pression ; seul le trichlorure de titane, déjà utilisé au laboratoire pour d'autres réductions similaires, nous a permis d'obtenir le tétraphényl-9.10.11.12 benzo-1.2 naphtacène, XVII, avec de bons rendements. Cet hydrocarbure présente toutes les caractéristiques des rubrènes : photosensibilité, spectre d'absorption dans le visible (courbe n° 4).



Courbe n° 4.

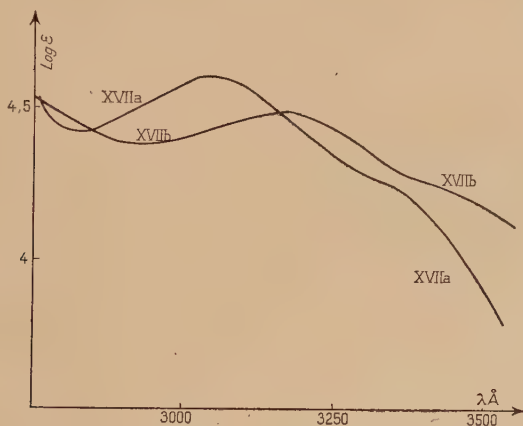
Tétraphényl-9.10.11.12 benzo-1.2 naphtacène, XVII. 4,66 mg./50 cm³ Ether anh.
Triphényl-9.10.11 benzo-1.2 naphtacène, XL. 4,71 mg./50 cm³ Ether anh.

Le tétraphényl-9.10.11.12 benzo-1.2 naphtacène présente un spectre d'absorption dans le visible sensiblement identique à celui de l'isomère IV (courbe n° 1) auquel avait été attribuée la formule du triphényl-9.11.12 α -naphtyl-10 benzo-1.2 naphtacène, ce qui, en tenant compte des remarques faites au sujet des spectres d'absorption au début du troisième chapitre, apporte déjà en soi une preuve supplémentaire à la structure monobenzonaphtacénique de cet isomère.

L'hydrocarbure XVII présente aussi, comme IV et pour les mêmes raisons, la particularité d'avoir deux photooxydes isomères XVIIa et XVIIb que nous avons effectivement isolés. Les rendements de la photooxydation sont respectivement de 50 o/o pour celui qui fond,

avec décomposition à 223° - 225° et de 10 o/o seulement pour celui qui fond avec décomposition à 195° - 200° . Le spectre d'absorption en ultra-violet (courbe n° 5) de l'isomère fondant à 195° - 200° s'apparente au spectre d'absorption du diquinol XXXVIII (courbe n° 3), c'est pourquoi, compte tenu des travaux de Gillet (7), nous lui avons donné la formule XVIIb. La décomposition de ces photooxydes donne un dégagement d'oxygène de 72 o/o pour XVIIa et de 20 o/o seulement pour XVIIb.

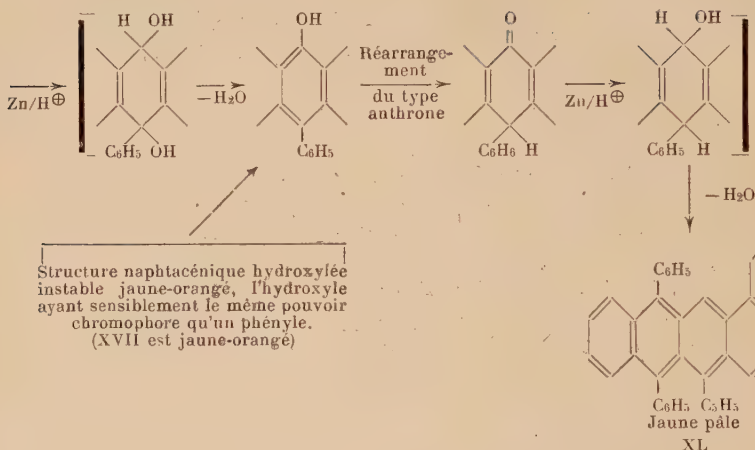
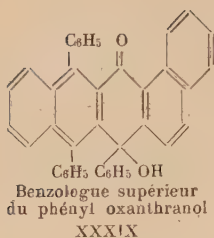
Le monoquinol XXXIX auquel nous avons donné la formule du triphényl-9.10.11 hydroxy-11 céto-12 dihydro-11.12 benzo-1.2



Courbe n° 5.

Photooxydes de XVII, XVIIa et XVIIb. 2,486 mg. et 2,218 mg./100 cm³ Ether ann.

naphtacène est réduit en un hydrocarbure naphtacénique jaune pâle, le triphényl-9.10.11 benzo-1.2 naphtacène, XL, par le zinc en présence d'acide chlorhydrique en solution dans l'acétone. La solution initiale incolore passe rapidement au jaune-orangé avec une forte fluorescence verte puis elle devient jaune clair lorsque la réduction est presque terminée tout en gardant sa fluorescence verte. Cette coloration intermédiaire, ainsi que la fluorescence verte, nous suggèrent le passage, au cours de la réduction, par une structure benzo-naphtacénique hydroxylée instable suivant le schéma :



Le spectre d'absorption dans le visible de l'hydrocarbure XL (courbe n° 4) possède les trois maxima caractéristiques de la structure naphtacénique et l'on constate, comme il fallait s'en douter, sachant que les phényles ont un effet bathochrome assez marqué, un décalage de l'ensemble de ces trois maxima d'environ 200 Å vers le violet par rapport au spectre du tétraphényl-9.10.11.12 benzo-1.2 naphtacène, XVII.

Le triphényl-9.10.11 benzo-1.2 naphtacène de structure dissymétrique devrait, lui aussi, conduire par photooxydation à deux photoxydes isomères, XLa et XLb. Nous n'en avons isolé qu'un seul mais avec un rendement supérieur à 90 o/o, ce qui laisse supposer que si le deuxième isomère existe, il ne se forme qu'en très petite quantité. Ce fait a déjà été constaté par Badoche (6) sur un benzologue inférieur de XL, le triphényl-9.10.11 naphtacène. Il semble donc que l'absence d'un phényle sur l'un des méso-sommets du rubrène ou du benzorubrène entraîne une préférence marquée pour l'un des couples des mésosommets à la fixation du pont peroxydique. Le photoxyde de XL fond, avec décomposition, à 248°-250° et libère, à la thermolyse, 51 o/o de son oxygène. Le spectre d'absorption de ce photo-

oxyde (courbe n° 6) présente une certaine analogie avec celui du monoquinol, XXXIX et avec celui du diquinol XXXVIII (courbe n° 3). Compte tenu des remarques faites antérieurement sur l'identification des structures des photooxydes par les spectres, ce photooxyde doit avoir vraisemblablement la formule XLb.



Courbe n° 6.

Photooxyde de XL; XLb. 2,254 mg./100 cm³ Ether anh.

Partie expérimentale.

Acide (naphtoyl-1')-3 propionique, XXXIa. — Il est obtenu par condensation du naphthalène sur l'anhydride succinique en présence de chlorure d'aluminium et séparé de son isomère XXXIb suivant la technique de Haworth (39). Rendement en XXXIa pur : 25 o/o.

Acide (naphtyl-1')-4 butyrique, XXXII. — Il est préparé par réduction de l'acide XXXIa selon la méthode de Haworth (40). Rendement : 75 o/o pour une réduction portant sur 12,5 g. d'acide XXXIa. Sur une quantité double d'acide, les rendements sont beaucoup plus faibles.

Céto-1 tétrahydro-1.2.3.4 phénanthrène, XXXIII. — Il est obtenu

par cyclisation du chlorure d'acide. Le chlorure d'acide n'est pas isolé (41).

Phénanthrol-1, XXXIV (42). — Dans un ballon, muni d'un réfrigérant dans lequel circule de la vapeur d'eau, ce qui a pour but d'empêcher le naphthalène de se solidifier dedans, on introduit 5 g. de cétó-1 tétrahydro-1.2.3.4 phénanthrène, 9 g. de naphthalène pur et 0,9 g de soufre en fleur. Le mélange est chauffé au bain métallique, pendant 3 heures à 225° exactement ; à cette température le mélange est liquide et l'hydrogène sulfuré se dégage. Après refroidissement, le naphthalène est entraîné à la vapeur dans le ballon ayant servi à faire la réaction. Le solide restant dans le ballon est broyé et le phénanthrol-1 est extrait par une solution de soude à 5 o/o que l'on chauffe à 70°-80°. Il reste un insoluble que l'on filtre. Les solutions alcalines sont lavées au benzène puis elles sont acidifiées, le phénanthrol-1 précipite. On extrait le précipité à l'éther, on sèche et décolore la solution par du noir décolorant. Après avoir chassé l'éther, le phénanthrol-1 est cristallisé deux fois dans le benzène. Les solutions mères de cristallisation sont amenées à sec et le phénanthrol-1 qu'elles contenaient est récupéré et purifié par sublimation sous vide. On obtient au total 2,3 g. de phénanthrol-1 pur fondant à 156°-157°. Rendement : 45 o/o.

Phénanthrènequinone-1.4, XXIX (38). — 1° Diazo de l'acide sulfanilique : on dissout 2,1 g. d'acide sulfanilique à 2H₂O (0,01 M) dans 17 cm³ de soude 0,6 N (0,0102 M). On refroidit la solution par un bain de glace et on lui ajoute 0,7 g. de nitrite de sodium (0,012 M). Le mélange est alors versé lentement dans une solution d'eau glacée contenant 2,2 cm³ d'acide chlorhydrique concentré (0,025 M). On abandonne 1/2 heure au bain de glace. Le diazo cristallise.

2° Copulation : sur une solution refroidie à environ 5° contenant 1,94 g. de phénanthrol-1 (0,01 M) dissous dans 10 cm³ de soude 6 N (0,06 M) et 30 cm³ d'eau, on verse en agitant le diazo préparé précédemment. La solution devient rouge foncé, on l'abandonne 1 heure au bain de glace.

3° Réduction : au préalable, on titre l'hydrosulfite par le ferricyanure pour mettre la quantité exacte de réducteur. La solution rouge de l'azoïque est chauffée à 45°-50°, à ce moment on lui ajoute, par petites portions et en agitant, 5,7 g. d'hydrosulfite (l'hydrosulfite employé est à 85 o/o) ; soit 0,022 M. La solution se décolore lentement et se prend en masse. Après refroidissement, on filtre rapidement et lave le précipité avec de l'eau contenant 1 o/o d'hydrosulfite. Il ne faut pas amener à sec le dessus du précipité que l'on filtre car l'aminophénol s'abîme très rapidement au contact de l'air.

4° Chlorhydrate de l'aminophénol : on transvase rapidement ce magma dans un bécher contenant 100 cm³ d'eau saturée de SO₂. On

ajoute ensuite 5 cm³ d'acide chlorhydrique concentré et chauffe le mélange à 80°-90°, presque tout le précipité doit passer en solution. On filtre à chaud si besoin est, et laisse refroidir la solution. Le chlorhydrate est précipité par addition de 20 à 30 cm³ d'acide chlorhydrique concentré à cette solution. On filtre et lave à l'eau.

5° Oxydation : on verse lentement sur la suspension du chlorhydrate dans l'eau, une solution contenant 1,2 g. d'acide chromique, 1,2 cm³ d'acide sulfurique concentré et 50 cm³ d'eau. Le mélange est chauffé quelques minutes à 45°-50°, la quinone précipite. Le précipité est essoré, lavé à l'eau, séché et dissous dans le benzène. Après traitement de la solution benzénique par du noir décolorant, on concentre cette solution jusqu'à début de cristallisation de la quinone. On laisse refroidir et essore. Les liqueurs-mères sont amenées à sec et la quinone impure récupérée est purifiée par sublimation. Après recristallisation dans le benzène, on obtient 1,35 g. de quinone pure fondant à 153°-154°. Rendement : 65 o/o.

Diphényl-9.10 époxy-9.10 tétrahydro-9.9'.10.10' benzo-1.2 naph-tacènequinone-11.12, XXXVI (C₃₄H₂₂O₃). — On mouille, par quelques gouttes de chloroforme, un mélange solide contenant 1 g. de phénanthrènequinone-1.4 et 1,3 g. de diphénylisobenzofuranne. On verse sur cette pâte noirâtre 20 cm³ d'éther anhydre, la solution se décolore rapidement et l'adduct précipite. Après lavage à l'éther, on obtient 2,16 g. d'un produit blanc fondant avec décomposition, à 162°-164°. Rendement : 95 o/o.

Anal. : Calc. o/o : C, 85,33 ; H, 4,63. — Tr. : C, 85,13 ; H, 4,51.

Diphényl-9.10 benzo-1.2 naph-tacènequinone-11.12, XXXVII (C₃₄C₂₀O₂). — On dissout à froid 2,16 g. d'adduct dans 200 cm³ d'acide acétique saturé d'acide bromhydrique gazeux (4 M environ). La solution est abandonnée 12 heures à température ambiante. Elle est alors traitée par 500 cm³ de benzène et 1000 cm³ d'eau. La solution benzénique est lavée à l'eau, au carbonate de sodium à 10 o/o puis séchée. On chasse le benzène et cristallise la quinone dans l'acide acétique. On obtient 1,85 g. d'aiguilles jaunes fondant à 192°-193°. Rendement : 90 o/o. Par cristallisation de la quinone dans le benzène, on obtient un solvate à une molécule de benzène fondant vers 177°-180°. Ce solvate est détruit par chauffage à 125° pendant 2 heures sous un vide de 20 mm.

Anal. : Calc. o/o : C, 88,67 ; H, 4,36. — Tr : C, 88,63 ; H, 4,38.

Tétraphényl-9.10.11.12 dihydroxy-11.12 dihydro-11.12 benzo-1.2 naph-tacène, XXXVIII (C₄₀H₃₂O₂). — Sur une solution de 0,5 g. de XXXVII dissous dans 50 cm³ de benzène anhydre, refroidie au bain de glace, on verse goutte à goutte une solution étherée de phényl-

lithium (5 fois la théorie). Le mélange est laissé 30 minutes dans le bain de glace. Il est alors hydrolysé et la solution éthero-benzénique est lavée à l'eau plusieurs fois. Après avoir séché et amené à sec cette solution, on fait cristalliser le diquinol par addition d'éther de pétrole 30°-60°. Le diquinol est recristallisé dans du benzène puis dans l'éther. On obtient 0,55 g. d'un produit blanc, qui désolvaté par chauffage à 120°-130° sous 4 mm. pendant 6 heures, fond à 290°-291°. Rendement : 80 o/o. Il n'a été trouvé qu'un isomère. Courbe d'absorption en ultra-violet n° 3.

Anal. : Calc. o/o : C, 89,58 ; H, 5,19 ; H_{mobile}, 0,32. — Tr. : C, 89,11 ; H, 5,50 ; H_{mobile}, 0,32.

Le solvate avec l'éther contient 1/2 molécule d'éther et fond à 230°-233°.

Anal. : Calc. avec 1/2 mol. d'éther o/o : C, 88,18 ; H, 5,70. — Tr. : C, 88,30 ; H, 5,76.

Triphényl-9.10.11 hydroxy-11 céto-12 dihydro-11.12 benzo-1.2 naphtacène, XXXIX (C₄₀H₂₆O₂). — Le mode opératoire est identique à celui qui a été mis en œuvre pour XXXVIII, à ceci près que le bromure de phénylmagnésium y remplace le phényllithium. L'hydrolyse se fait en milieu acide. Le monoquinol est recristallisé dans le benzène ou l'éther. On obtient 0,5 g. de produit blanc fondant, après désolvatation, à 264°-265°. Rendement : 80 o/o. Courbe d'absorption en ultra-violet n° 3.

Anal. : Calc. o/o : C, 89,29 ; H, 4,85 ; H_{mobile}, 0,185. — Tr. : C, 89,04 ; H, 4,96 ; H_{mobile}, 0,18.

Ce monoquinol traité par le phényllithium dans les mêmes conditions redonne le diquinol fondant à 290°-291°. Point de fusion en mélange avec XXXVIII : 290°-291°.

Tétraphényl-9.10.11.12 benzo-1.2 naphtacène, XVII (C₄₆H₃₀). — Sur une solution de 0,3 g. de diquinol, XXXVIII, dissous à froid dans 300 cm³ d'acide acétique, on verse lentement, en agitant, 3 cm³ d'une solution contenant : trichlorure de titane M dissous dans de l'acide chlorhydrique concentré, 1 partie et acide acétique, 1 partie. La solution devient jaune-orangé avec une forte fluorescence verte. Cette solution est abandonnée 5 minutes à température ambiante puis elle est traitée par un mélange eau-benzène. On décante le benzène. La solution benzénique est lavée avec une solution d'acide chlorhydrique à 10 o/o puis avec une solution de carbonate de sodium à 10 o/o. On la sèche et chasse le benzène ; l'hydrocarbure est alors cristallisé plusieurs fois dans l'acide acétique. Après lavage à l'éther et séchage sous vide, on obtient 0,13 g. d'un produit jaune-orangé

fondant à 301°-302°. Rendement : 60,0/o. Courbe d'absorption dans le visible n° 4.

Anal. : Calc. 0/o : C, 94,81 ; H, 5,19. — Tr. : C, 94,32 ; H, 5,28.

Triphényl-9.10.11 benzo-1.2 naphtacène, XL ($C_{46}H_{26}$). — On dissout 0,85 g. de monoquinol, XXXIX, dans 150 cm³ d'acétone, puis on ajoute du zinc en poudre et quelques gouttes d'acide chlorhydrique concentré. La solution se colore en jaune-orangé puis vire au jaune pâle. On ajoute à nouveau quelques gouttes d'acide chlorhydrique, la solution redevient jaune-orangé puis jaune. Cette opération est répétée jusqu'à ce que l'introduction d'acide chlorhydrique ne produise plus la coloration jaune-orangé. Cette solution est alors reprise par un mélange eau-benzène. La solution benzénique est lavée à l'eau, à l'acide chlorhydrique à 10 0/o et, enfin, au carbonate de sodium à 10 0/o, puis, elle est séchée sur sulfate de sodium. On chasse le benzène et l'hydrocarbure est cristallisé par addition d'éther. On recrystallise dans l'acide acétique et obtient 0,64 g. d'un produit jaune en aiguilles fondant à 279°-280°. Rendement : 80 0/o. Courbe d'absorption dans le visible n° 4.

Anal. : Calc. 0/o : C, 94,82 ; H, 5,18. — Tr. : C, 94,44 ; H, 5,40.

Photooxydes du tétraphényl-9.10.11.12 benzo-1.2 naphtacène, XVIIa et XVIIb ($C_{46}H_{30}O_2$). — On dissout 0,5 g. d'hydrocarbure dans 1 000 cm³ de sulfure de carbone. La solution, agitée mécaniquement, est exposée au soleil en présence d'un peu de bicarbonate de sodium jusqu'à disparition de la fluorescence, ce qui nécessite 1 heure environ. On chasse le sulfure de carbone sous vide à 40°. Le résidu est repris à l'éther. Un produit blanc cristallise, il est lavé plusieurs fois à l'éther. On obtient ainsi 0,25 g. de cristaux blancs hexagonaux fondant, avec décomposition, à 223°-225°. Rendement : 50 0/o. D'après la considération des spectres le photooxyde doit avoir la formule XVIIa (courbes d'absorption en ultra-violet n° 5). Des liqueurs-mères, reprises à l'éther de pétrole 30°-60°, on extrait difficilement 0,05 g. d'aiguilles incolores fondant avec décomposition à 195°-200°. Rendement : 10 0/o (courbe d'absorption en ultra-violet n° 5). Ce photooxyde doit avoir la formule XVIIb. Le point de fusion du mélange de ces deux produits est inférieur à 180°.

Le photooxyde XVIIa se décompose à 185° en libérant 72 0/o d'oxygène. Dans le résidu de décomposition, on retrouve l'hydrocarbure de départ à côté d'autres produits en petites quantités, dont un blanc qui sublime vers 330°. Le tube de garde de l'appareil de décomposition contient un peu de phénol.

Le photooxyde XVIIb se décompose vers 170° en libérant 20 0/o d'oxygène. Dans le résidu de décomposition, on retrouve l'hydrocarbure de départ à côté d'autres produits en quantités plus impor-

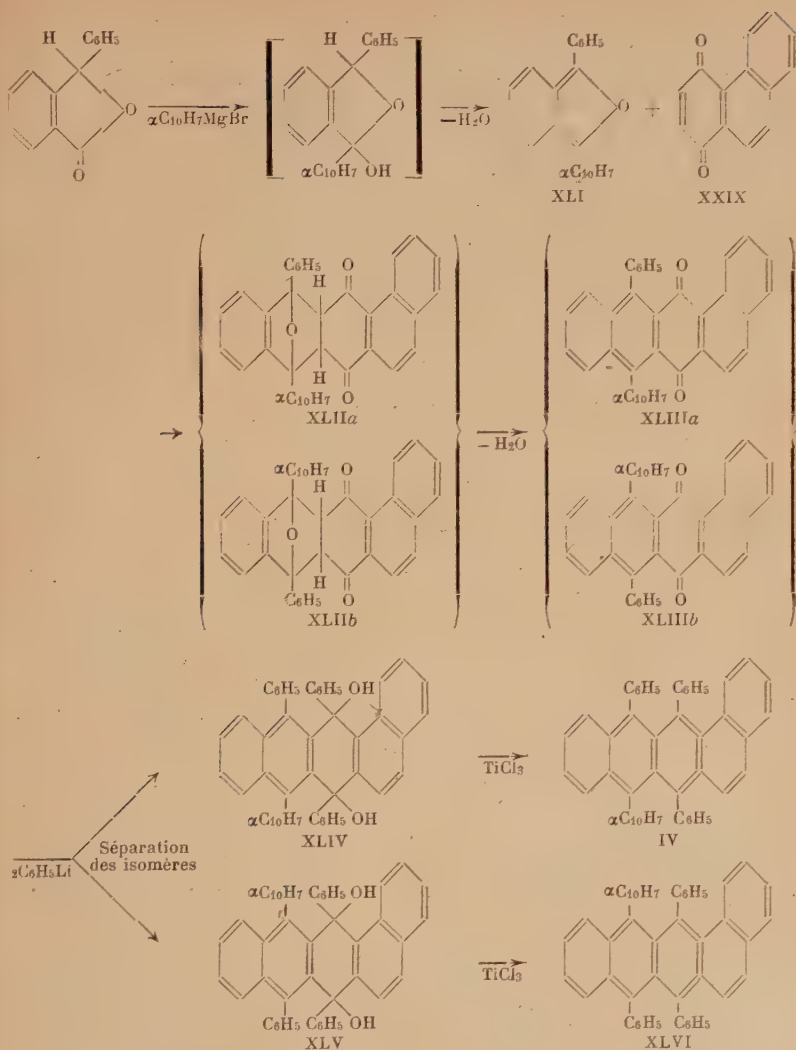
tantes que pour le photooxyde XVIIa, dont un blanc, sublimable à 330°, semblable au produit blanc de la décomposition précédente. Le tube de garde de l'appareil de décomposition contient du phénol en quantité non négligeable.

Photooxyde du triphényl-9.10.11 benzo-1.2 naphtacène, XLb ($C_{40}H_{26}O_2$). — On dissout 0,15 g. d'hydrocarbure dans 350 cm³ de sulfure de carbone. La solution, agitée mécaniquement, est exposée au soleil, en présence de bicarbonate de sodium, jusqu'à disparition de la fluorescence (3 minutes d'exposition environ). Le sulfure de carbone est chassé sous vide à 40° et le résidu est repris à l'éther. On obtient ainsi 0,142 g. d'aiguilles incolores fondant avec décomposition, à 248°-250°. Rendement : 90 o/o (courbe d'absorption en ultraviolet n° 6). Les liqueurs-mères d'éther, amenées à sec, donnent toujours des cristaux en aiguilles souillées d'un peu de résine. Il ne semble donc n'y avoir qu'un isomère.

Ce photooxyde se décompose vers 175° en libérant 51 o/o d'oxygène. L'hydrocarbure brut régénéré fond à 272°, recristallisé, il fond à 279°-280° ; il est identique à l'hydrocarbure de départ.

§ II. — Triphényl-9.11.12 α -naphtyl-10 benzo-1.2 naphtacène et triphényl-10.11.12 α -naphtyl-9 benzo-1.2 naphtacène.

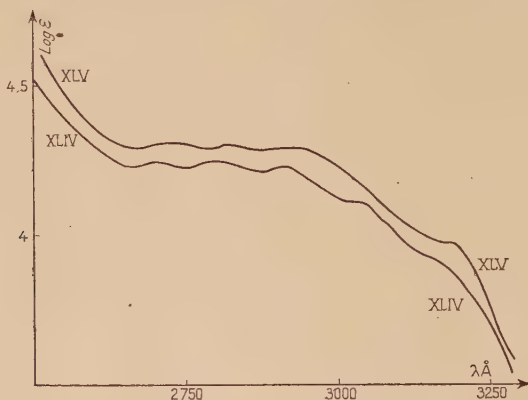
En appliquant une méthode analogue à la synthèse décrite dans le premier paragraphe de ce chapitre, nous pouvons obtenir le triphényl-9.11.12 α -naphtyl-10 benzo-1.2 naphtacène, IV, en remplaçant, dans XXVIII, l'un des deux phényles par un reste α -naphtyle. La synthèse diénique entre le phényl α -naphtylisobenzofuranne, XLI et la phénanthrènequinone-1.4, XXIX, conduit, comme nous l'avons déjà fait remarquer précédemment, à un mélange d'isomères, XLIa et XLIb, qui, après plusieurs réactions et séparation de ces isomères, nous donnera les deux benzonaphtacènes, IV et XLVI. Nous avons identifié l'un de ces deux benzonaphtacènes par son spectre d'absorption, son point de fusion, son point de fusion en mélange avec l'un des trois isomères de la première réaction rubrénique auquel nous avons attribué la structure du triphényl-9.11.12 α -naphtyl-10 benzo-1.2 naphtacène. Cette identification nous permet, d'une part, de montrer que la structure présumée de cet isomère de la réaction rubrénique est exacte, et, d'autre part, de différencier les deux isomères de cette synthèse, ainsi d'ailleurs, que tous les composés qui nous y ont conduit. En effet, d'après le mécanisme rappelé au premier chapitre, le reste α -naphtyle ne peut pas se mettre en position 9 dans la réaction rubrénique, ce qui exclut la formule XLVI pour l'hydrocarbure de cette origine ; ce fait détermine *ipso facto* les structures de nos deux isomères et permet cette double identification.



Le phényl- α naphtylisobenzofuranne, XLI, avait été à peine entrevu par Guyot et Vallette (43) qui n'avaient pas réussi à l'isoler à l'état cristallisé. Ce corps est préparé par condensation du bromure d' α -naphtylmagnésium sur le monophénylphtalide, le produit de condensation se déshydratant au moment de la décomposition du magnésien sous l'influence de l'acide chlorhydrique. La cristallisation de XLI est longue et difficile. Il est nécessaire de laisser à la

glacière, pendant plusieurs jours, la solution méthylique de XLI, en présence de trace d'hydroquinone (1/1 000) pour éviter l'autoxydation. L'absence d'antioxygène dans la solution méthylique rend impossible toute cristallisation.

La synthèse diénique, ainsi que la déshydratation de l'adduct, sont effectuées de la même manière que dans le cas du tétraphényl-9.10.11.12 benzo-1.2 naphtacène. Tous nos essais de séparation du mélange des quinones isomères, XLIIIa et XLIIIb, ont échoués; la cristallisation fractionnée dans divers solvants, la sublimation fractionnée, la chromatographie sur alumine, etc., n'ont donné aucun résultat. Nous avons essayé aussi, sans plus de succès,



Courbe n° 7.

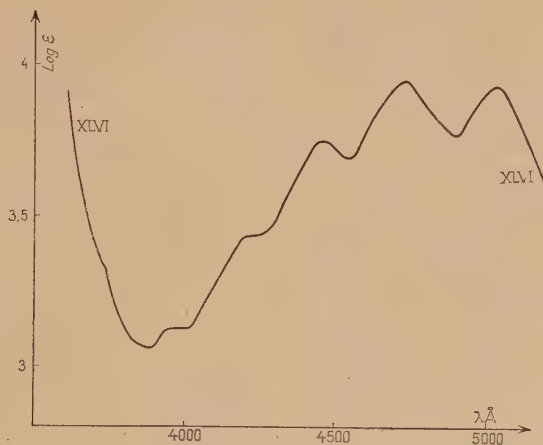
Triphényl-9.11.12 dihydroxy-11.12 α -naphtyl-10 dihydro-11.12 benzo-1.2 naphtacène, XLIV. 2,23 mg./100 cm³ Ether anh.

Triphényl-10.11.12 α -naphtyl-9 dihydroxy-11.12 dihydro-11.12 benzo-1.2 naphtacène, XLV. 2,40 mg./100 cm³ Ether anh.

de séparer le mélange des produits de monocondensation, obtenu, comme pour XXXVII, par action du bromure de phénylmagnésium sur le mélange des quinones XLIIIa et XLIIIb. Par contre, les produits de phénylation, XLIV et XLV, du mélange des quinones, XLIIIa et XLIIIb, par le phényllithium, ont pu être séparés par chromatographie sur alumine. Ces deux isomères solvatés, l'un et l'autre, par une demi-molécule d'éther qu'il ne nous a pas été possible d'éliminer, fondent respectivement, avec décomposition, à 253°-255° et 316°-318° (courbe d'absorption en ultra-violet n° 7). Ces diquinols sont réduits, respectivement, en triphényl-9.11.12 α -naphtyl-10 benzo-1.2 naphtacène, IV, et en triphényl-10.11.12 α -naphtyl-9 benzo-1.2 naphtacène XLVI par le trichlorure de titane. L'hydrocarbure provenant

du diquinol fondant à 253° - 255° se révèle être identique à l'un des hydrocarbures obtenus dans la première réaction rubrénique auquel nous avons attribué la formule IV. Cette identification nous permet, d'une part, de confirmer, sans ambiguïté, la répartition de trois formules que nous avons donnée dans le premier chapitre aux trois rubrènes isomères, et, d'autre part, de donner la formule XLIV au diquinol fondant à 253° - 255° et la formule XLV à celui qui fond à 316° - 318° .

Les spectres d'absorption dans le visible de IV (courbe n° 1), et de XLVI (courbe n° 8), qui sont des isomères de position du reste



Courbe n° 8.

Triphényl-10.11.12 α -naphtyl-9 benzo-1.2 naphtacène, XLVI. 1,32 mg./10 cm³ CHCl₃.

naphtyle, sont presque identiques quant à la position des maxima, comme on devait s'y attendre d'après les considérations dont nous avons fait état plusieurs fois sur l'identité des pouvoirs chromophoriques des phényles et des naphtyles sur les mésosommets des naphtacènes : seules se manifestent des différences d'intensités.

Partie expérimentale.

Phényl α -naphtylisobenzofuranne, XLI (C₂₄H₁₆O). — On chauffe 4,2 g. de monophénylphtalide (30) dans 45 cm³ de benzène déthioféné à 45° . A cette température, on ajoute goutte à goutte, en agitant

vigoureusement, une solution éthéro-benzénique (1 : 1) de bromure d' α -naphthylmagnésium titrée (20). L'excès de cette solution titrée ne doit pas dépasser 10 o/o de la théorie. L'introduction du magnésien dure environ 1 heure. Le mélange est ensuite chauffé pendant 2 heures à 45°. Après refroidissement, on traite ce mélange par une solution aqueuse saturée de chlorure d'ammonium, contenant 10 o/o d'ammoniaque concentrée. La solution éthéro-benzénique est ensuite lavée à l'eau plusieurs fois, elle ne doit pas être fluorescente, ni fortement colorée. Elle est alors lavée par une solution d'acide chlorhydrique à 5 o/o puis, très rapidement, elle est traitée par 10 cm³ d'acide chlorhydrique concentré et, immédiatement après, elle est lavée à l'eau et au carbonate de sodium à 10 o/o. La solution organique est jaune-orangé avec une forte fluorescence verte. On la sèche sur sulfate de soude anhydre et la traite ensuite au noir décolorant. Après évaporation du solvant sous vide à 40°-50°, l'huile est reprise, par 20 cm³ d'éther et 140 cm³ de méthanol. Après avoir ajouté un peu d'hydroquinone comme antioxygène, on abandonne la solution, à l'abri de la lumière, plusieurs jours à la glacière; on obtient 3,4 g. de cristaux jaunes qui, lavés au méthanol, fondent, en se résinifiant, à 83°-84°. Rendement : 55 o/o.

On peut recristalliser ce produit dans le méthanol, le rendement de cette opération est d'environ 50 o/o. Le produit pur fond à 87°-88°.

Anal. : Calc. o/o : C, 90,0; H, 5,02. — Tr. : C, 90,1; H, 5,4.

Le mode de décomposition du magnésien ainsi que le mode de cristallisation de XLI ont une grande influence sur le rendement en produit cristallisé. Cette technique, que n'avaient pas employée Guyot et Vallette (43), nous a permis, à l'encontre de ces auteurs, d'obtenir le produit à l'état cristallisé.

Phényl-9 α -naphthyl-10 époxy-9.10 tétrahydro-9.9'.10.10' benzo-1.2 naphtacène quinone-11.12 et phényl-10 α -naphthyl-9 époxy-9.10 tétrahydro-9.9'.10.10' benzo-1.2 naphtacène quinone-11-12, XLIIa et XLIIb (C₃₈H₂₄O₃). — On mouille, par un peu de chloroforme un mélange solide contenant 0,640 g. de XLI et 0,416 g. de phénanthrènequinone-1.4, la pâte obtenue est noirâtre. On ajoute ensuite 20 cm³ d'éther anhydre et abandonne cette solution pendant 12 heures. On obtient 1 g. environ d'un produit jaunâtre qui, après lavage à l'acétate d'éthyle, donne 0,8 g. d'un produit blanc fondant, avec décomposition, vers 175°. Rendement : 80 o/o.

Il n'a pas été possible de séparer les deux isomères par cristallisations fractionnées. Tous les jets obtenus fondent avec décomposition, vers 175°.

Phényl-9 α -naphthyl-10 benzo-1.2 naphtacène quinone-11-12 et phényl-10 α -naphthyl-9 benzo-1.2 naphtacène quinone-11-12, XLIIa

et XLIIIb ($C_{38}H_{22}O_2$). — On dissout, à froid, 1 g. d'adduct dans 100 cm³ d'acide acétique saturé d'acide bromhydrique gazeux (4 à 5 M). Cette solution est abandonnée pendant 12 heures à température ambiante, puis elle est traitée par un mélange eau-benzène. La solution benzénique, décantée, est lavée à l'eau, puis avec une solution de carbonate de sodium à 10 o/o, enfin elle est séchée et le benzène est chassé par chauffage sous vide. On cristallise le mélange de XLIIIa et XLIIIb, dans l'acide acétique et on obtient 0,8 g. de produit jaune fondant entre 240°-250°. Rendement : 85 o/o.

Anal. : Calc. o/o : C, 88,98 ; H, 4,34. — Tr. : C, 88,73 ; H, 4,23.

Toutes les tentatives de séparation des deux isomères ont échoué. Il est à noter que toutes les préparations microscopiques que nous avons faites au cours des essais de séparation se sont toujours montrées homogènes.

Triphényl-9.11.12 α -naphtyl-10 dihydroxy-11.12 dihydro-11.12 benzo-1.2 naphtacène et triphényl-10.11.12 α -naphtyl-9 dihydroxy-11.12 dihydro-11.12 benzo-1.2 naphtacène. Séparation des isomères, XLIV et XLV ($C_{50}H_{34}O_2$). — Sur une solution, refroidie au bain de glace, contenant 2,6 g. du mélange des quinones, XLIIIa et XLIIIb, dissoutes dans 200 cm³ de benzène anhydre, on verse une solution étherée de phényllithium (3 fois la théorie). Cette solution est abandonnée 1 heure dans le bain de glace. On hydrolyse sur glace et lave plusieurs fois la solution éthéro-benzénique à l'eau. Après séchage, la solution est amenée à sec et les diquinols sont cristallisés par addition d'éther de pétrole 30°-60°. On obtient 2,3 g. de produit. Rendement : 70 o/o.

La séparation des deux isomères est faite par chromatographie sur alumine en lumière de Wood, les diquinols ayant une fluorescence bleu-vert en ultraviolet. Pour 2,3 g. de produit dissous dans le cyclohexane, on emploie 170 g. d'alumine pour chromatographie Prolabo activée par chauffage de quelques minutes à 175°. Le chromatogramme présente deux zones fluorescentes. La plus basse est éluee par un mélange cyclohexane-tétrachlorure de carbone-1 : 1, la plus haute par le tétrachlorure de carbone seul. Chacune de ces zones est chromatographiée à nouveau pour achever la séparation.

La première zone, la plus basse, contient essentiellement l'isomère XLV. On le cristallise dans l'éther de pétrole 30°-60°, puis dans l'éther ordinaire, par évaporation lente, on obtient des cristaux blancs. Il est très difficile de désolvater ces cristaux car le produit s'abîme par chauffage à 150° sous un vide de 4 mm. L'éther de solvation ne part que vers 180° ; à cette température, on constate, par pesée, que le produit contient environ une demi-molécule d'éther. On obtient 0,17 g. de produit blanc, solvate par une demi-molécule

d'éther, fondant, avec décomposition, à 316°-318°. Rendement: 10 0/0 environ. Courbe d'absorption en ultra-violet n° 7.

Anal.: Calc. 0/0 pour $C_{50}H_{34}O_2$: 1/2 $C_4H_{10}O$; C, 88,73; H, 5,58; H_{mobile} , 0,28. — Tr.: C, 88,49; H, 5,38; H_{mobile} , 0,24.

La deuxième zone, la plus haute, contient essentiellement l'isomère XLIV. La technique de purification est la même que pour l'isomère XLV. L'isomère XLIV a la même solvation, dans l'éther, que XLV. On obtient 0,5 g. de produit blanc, solvate par une demi-molécule d'éther, fondant avec décomposition à 253°-255°. Rendement: 50 0/0 environ. Courbe d'absorption en ultra-violet n° 7.

Anal.: Calc. 0/0 pour $C_{50}H_{34}O_2$: 1/2 $C_4H_{10}O$; C, 88,73; H, 5,58; H_{mobile} , 0,28. — Tr.: C, 88,55; H, 5,35; H_{mobile} , 0,26.

Le point de fusion du mélange des deux isomères, en proportions équivalentes, est de 237°-239°.

Triphényl-9.11.12 α -naphtyl-10 benzo-1.2 naphtacène, IV ($C_{50}H_{32}$). — Sur une solution de 0,05 g. de diquinol XLIV dissous dans 50 cm³ d'acide acétique, on verse, avec un excès de 50 0/0, une solution de trichlorure de titane (trichlorure de titane en solution M dans l'acide chlorhydrique concentré et acide acétique 1 : 1).

Cette solution est abandonnée 1/2 heure à température ambiante, puis elle est traitée par un mélange eau-benzène. La solution benzénique jaune-orangé, à forte fluorescence verte, décantée est lavée à l'acide chlorhydrique à 5 0/0, à l'eau et enfin au carbonate de sodium à 10 0/0. Après séchage, elle est amenée à sec, et l'hydrocarbure est cristallisé plusieurs fois dans l'acide acétique. On obtient 0,025 g. d'un produit jaune-orangé, fondant à 256°-257°. Rendement: 50 0/0. Le point de fusion en mélange avec l'isomère IV de la réaction rubrique est de: 256°-257°.

Triphényl-10.11.12 α -naphtyl-9 benzo-1.2 naphtacène, XLVI ($C_{50}H_{32}$). — La technique de préparation est la même que pour l'hydrocarbure, IV. A partir de 0,05 g. du diquinol XLV, on obtient 0,02 g. d'hydrocarbure jaune-orangé. Rendement: 40 0/0. Ce produit cristallisé dans l'éther fond à 315°-317°, avec recristallisation sur le bloc, pour refondre vers 320°. Le produit sublimé fond, sans recristallisation sur le bloc à 323°-324°. Courbe d'absorption dans le visible n° 6.

Anal.: Calc. 0/0: C, 94,90; H, 5,10. — Tr.: C, 94,62; H, 5,22.

Le produit cristallisé dans l'éther et ayant deux points de fusion au bloc n'est pas un solvate car chauffé sous vide à 150° pendant 1 heure, il fond toujours à 315°-317°, avec resolidification pour refondre vers 320°.

BIBLIOGRAPHIE

1. A. WILLEMART. — *Annales de Chimie*, 1929 [10], **12**, 386.
2. J. ROBIN. — *Annales de Chimie*, 1931 [10], **16**, 437.
3. Ch. DUFRAISSE. — *Bull. Soc. Chim.*, 1936 [5], **3**, 1857.
4. G. N. LEWIS et D. L. LIPKIN. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1942, **64**, 2801.
5. A.-J. LEROY. — *Bull. Soc. Chim.*, 1891 [3], **6**, 386; *ibid.*, 1892 [3], **7**, 644.
6. M. BADOCHÉ. — *Bull. Soc. Chim.*, 1936 [5], **3**, 2040.
7. I. GILLET. — *Bull. Soc. Chim.*, 1950 [5], **17**, 1135.
8. A. WILLEMART. — *Annales de Chimie*, 1929 [10], **12**, 381.
9. Ch. DUFRAISSE, J. ROBIN et D. BERTIN. — *Comptes Rendus Ac. Sc.*, 1949, **229**, 5.
10. *Organic Syntheses*, **24**, 30.
11. J. M. BADGER. — *Soc.*, 1941, 536.
12. H. WILLSTAEDT et G. SCHEIBER. — *Ber.*, 1934, **67**, 470.
13. J. V. NEF. — *An.*, 1899, **308**, 267.
14. Ch. DUFRAISSE. — *Annales de Chimie*, 1922 [10], **17**, 198.
15. G. WITTIG et H. WITT. — *Ber.*, 1941, **74**, 1474.
16. J. R. JOHNSON. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1926, **48**, 469.
17. Ch. MOUREU, Ch. DUFRAISSE et J. R. JOHNSON. — *Annales de Chimie*, 1927 [10], **7**, 34.
18. A. WILLEMART. — *Annales de Chimie*, 1929 [10], **12**, 366 et 383.
19. A. WILLEMART. — *Annales de Chimie*, 1929 [10], **12**, 361.
20. A. JOB et R. REICH. — *Bull. Soc. Chim.*, 1923 [4], **33**, 1416.
21. E. BERGMANN. — *Soc.*, 1938, 1147.
22. E. de BARRY-BARNETT et N. R. CAMPBELL. — *Soc.*, 1935, 1031.
23. E. E. BLAISE et A. KOEHLER. — *Bull. Soc. Chim.*, 1910 [4], **7**, 215.
24. J. RIGAUDY. — *Annales de Chimie*, 1950 [12], **5**, 413.
25. THOMAS. — Anhydrous Aluminium Chlorid. *Org. Chem.*, 440.
26. Ch. WEIZMANN, O. B. BERGMANN et F. BERGMANN. — *Soc.*, 1935, 1370.
27. I. G. Farberindustrie. *Akt. Ges. Chem. Zentral.*, 1934, II, 3846.
28. H. WALDMANN. — *J. Prakt. Chem.*, 1938, **150**, 113.
29. E. de BARRY-BARNETT et R. A. LOWRY. — *Ber.*, 1932, **65**, 1649.
30. A. ETIENNE. — *Annales de Chimie*, 1946 [12], **1**, 60.
31. R. WEISS, A. ABELES et E. KNAPP. — *Mon.*, 1932, **61**, 162.
32. Ch. DUFRAISSE et R. PRIOU. — *Bull. Soc. Chim.*, 1938 [5], **5**, 502.
33. *Organic Syntheses*, II, 75.
34. Mlle SONTAG. — *Annales de Chimie*, 1934 [11], **1**, 359.
35. M. S. NEWMAN et P. H. WISE. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1941, **63**, 2847.
36. A. WILLEMART. — *Bull. Soc. Chim.*, 1937 [5], **4**, 361.
37. Ch. DUFRAISSE et P. COMPAGNON. — *Comptes Rendus Acad. Sc.*, 1938, **207**, 585.
38. L. F. FIESER. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1929, **51**, 2469.
39. R. D. HAWORTH. — *Soc.*, 1932, 1129.

40. R. D. HAWORTH. — *Soc.*, 1932, 1130.
41. *Organic Reactions*, 2, 136.
42. E. MOSETTIG et H. M. DUVAL. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1937, 59, 369.
43. A. GUYOT et F. VALLETTE. — *Annales de Chimie*, 1911 [8], 23, 395.
44. Ch. DUFRAISSE et L. VELLUZ. — *Comptes Rendus Acad. Sc.*, 1935, 201, 1394.
45. Ch. DUFRAISSE et L. VELLUZ. — *Bull. Soc. Chim.*, 1936 [5], 3, 1905.
46. Ch. DUFRAISSE, A. ALLAIS et J. ROBERT. — *Bull. Soc. Chim.*, 1947, 14, 701.
-

(Laboratoire de Chimie organique,
Collège de France, Paris)

LIVRES NOUVEAUX

Inorganic Chemistry. — A text-book for advanced students, par E. DE BARRY-BARNETT et C.-L. WILSON, 512 pages. Longmanns, Green and Co Ltd, éditeurs, Londres.

Ce livre de chimie minérale commence par quelques chapitres sur les sujets suivants : détermination des poids atomiques, cristallographie, stéréochimie, théorie quantique, nature de la valence et radioactivité. Cette énumération montre que les lecteurs doivent déjà être familiarisés avec les principales lois de la chimie générale et même avec certains aspects de la chimie physique.

Ensuite les éléments ainsi que leurs principaux composés sont étudiés systématiquement en utilisant la classification de Bohr de préférence à la classification périodique de Mendeleef. Les réactions chimiques présentant un intérêt pratique de même que les opérations métallurgiques sont décrites sans entrer dans les détails de leurs réalisations comme il conviendrait dans un livre de chimie industrielle.

Des renvois bibliographiques récents sont signalés concernant soit des monographies, soit des articles de revue. Beaucoup de références sont faites aux rapports B.I.O.S. et C.I.O.S. concernant l'industrie chimique allemande. Les auteurs, dans la préface, ne manquent pas de signaler que la fréquence de ces renvois n'implique nullement une supériorité de l'industrie chimique allemande sur l'industrie anglaise ou américaine, mais provient tout simplement de ce que la fin de la guerre a permis aux Alliés d'obtenir des informations nombreuses et contrôlées sur les procédés utilisés dans les usines allemandes.

En un nombre de pages relativement restreint, le lecteur peut se faire une vue d'ensemble des principaux aspects actuels de la chimie minérale. A noter, en outre, qu'une présentation très soignée de l'ouvrage en rend la lecture particulièrement aisée et agréable.

A. WILLEMART

Atlas des longueurs d'onde caractéristiques des bandes d'émission et d'absorption des molécules diatomiques. Tables de Constantes et Données numériques. Constantes sélectionnées. 5. 1952, par BARROW (R.-F.), CAUNT (A.-D.), DOWNIE (A.-R.), HERMAN (R.), HULDT (E.), McKELLAR (A.), MIESCHER (E.), ROSEN (B.) et WIELAND (K.) Hermann et Cie, dépositaires, 6, rue de la Sorbonne, Paris. 389 pages, 5.600 fr.

Cet Atlas, destiné à compléter les *Données spectroscopiques concernant les Molécules diatomiques* (fascicule 4 de la même série) décrit près de 13.000 têtes ou maxima de bandes de 299 molécules diatomiques, rangées dans l'ordre des longueurs d'onde décroissantes de 15.000 à 750 Å et, environ, 4.000 raies individuelles de H₂ dans la même région. Il comprend en outre des listes complètes de bandes pour certaines molécules d'intérêt particulier (C₂, CH, CH⁺, CN, CO, CO⁺, N₂, N₂⁺, NH, NH⁺, NO, O₂, O₂⁺, OH, OH⁺). Les résultats des travaux parus depuis la mise en tirage du fascicule 4 (une centaine), ont été pris en considération et leurs références données.

Le Gérant : G. MASSON.

DÉPÔT LÉGAL : 1953, 2^e TRIMESTRE, N° D'ORDRE 1674, MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS, PARIS
BARNÉOUD FRÈRES ET C^{ie}, IMPRIMEURS (31.0566). LAVAL, N° 2734. — 6-1953.

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE LA STABILITÉ DE L'ACIDE HYPOBROMEUX

Par GABRIEL SOURISSEAU

INTRODUCTION

Il est actuellement admis (1) que dans les solutions aqueuses des trois halogènes, chlore, brome, iode, s'établit un équilibre d'hydrolyse répondant à l'équation suivante :



Etant donnée une telle solution, il apparaît que l'action chimique résultant de l'addition en quantité suffisante d'un sel d'argent RAg se déroule en deux étapes :

1° Selon la réaction :



précipitation *immédiate* d'halogénure d'argent, insoluble, laissant dans la phase liquide un mélange des deux acides XOH et RH.

2° Evolution, *en milieu acide*, de l'acide hypohalogéneux XOH, conduisant par un mécanisme d'oxydation complexe vers un terme final qui est l'acide de forme XO_3H .

Cette conception est justifiée en particulier par les travaux de Mlle Josien, relatifs au chlore (2) et à l'iode (3), et par les nôtres, en ce qui concerne le brome (4). Voici un aperçu des résultats que nous avons antérieurement obtenus dans ce domaine (5):

EXISTENCE DE LA PREMIÈRE ÉTAPE. ÉQUATION DE RUPTURE

L'équation [2] ci-dessus s'écrit, dans le cas du brome :



Nous l'appelons : « équation de rupture de l'équilibre d'hydrolyse du brome », ou encore « réaction de première étape ». Nous avons

donné de sa validité les deux preuves suivantes, les sels d'argent utilisés étant le nitrate et l'acétate :

1° *Le pouvoir oxydant d'une eau de brome vis-à-vis de l'anhydride arsénieux en milieu alcalin n'est pas immédiatement affecté par l'addition d'un sel d'argent en solution aqueuse.*

2° *Un sel d'argent soluble, versé dans une eau de brome, y précipite instantanément, à l'état de bromure d'argent, la moitié du brome total.*

SECONDE ÉTAPE

Étudions à présent l'évolution du pouvoir oxydant des mélanges obtenus du fait de la première étape. Conventionnellement, ils répondent à la formule :



dans laquelle a représente la molarité du brome, et b la normalité du sel d'argent au moment même où le mélange se réalise. Si $a = b$, ou autrement dit, $b/a = 1$, les proportions exactes correspondant à l'équation [3] sont réalisées, sans excès ni de brome, ni de sel d'argent. Dans le cas où $b/a > 1$, nous pouvons considérer comme probables les résultats suivants, au moins dans leurs grandes lignes.

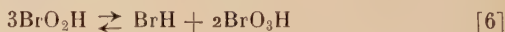
1° Le pouvoir oxydant en milieu alcalin décroît dans le temps par suite d'une tendance à la formation d'acide bromique BrO_3H , avec ou sans production transitoire de BrO_2H . Cet acide, dont l'existence avait été prouvée par Clarens (6), a pu être dosé par une méthode que nous avons indiquée (7). Pour rendre compte des transformations survenues, on peut envisager, ou bien le processus direct :



ou la réaction :



suivie, soit de :



soit de :



2° En première approximation, le pouvoir oxydant total en milieu acide nous a paru rester fixe. Nous le mesurons par le moyen de l'iode libéré dans l'action sur l'iodure de potassium.

3° La vitesse de décroissance du pouvoir oxydant vis-à-vis de l'anhydride arsénieux en milieu alcalin est en général faible, mais

elle est d'autant plus grande que la concentration en brome est plus élevée (8).

4° Elle est fonction également de la nature de l'anion R^- ; nettement plus grande avec l'acétate qu'avec le nitrate (8).

5° Elle est enfin d'autant plus grande que la quantité de sel d'argent est plus importante (4).

Il nous a semblé que cette étude méritait d'être reprise en détail, notamment en ce qui concerne l'évolution de l'acide hypobromeux, dont le comportement a été soumis à trois séries d'observations :

1° Etude *chimique* de la décomposition de $BrOH$ par les ions Ag^+ en milieu acide, dans trois cas :

- a) Mélanges bromo-argentiques du type : $aBr_2 + bRAg$.
- b) Mélanges acidifiés, de la forme : $aBr_2 + bRAg + cRH$.
- c) Mélanges renfermant un excès de brome.

2° Etude *potentiométrique*, comportant :

- a) La mesure du pH des divers mélanges ci-dessus.
- b) La détermination de la constante de dissociation de $BrOH$.

3° Etude *cinétique*, tendant à déterminer, dans l'esprit des conceptions modernes du mécanisme de la réaction chimique (9 à 16), l'ordre (ou les ordres) de réaction dans le processus de transformation de $BrOH$.

A chaque époque, nous exprimons le pouvoir oxydant résiduel en pourcentage du pouvoir oxydant initial ; la température indiquée pour chaque expérience est celle du milieu ambiant.

PREMIÈRE PARTIE

ÉTUDE CHIMIQUE DE LA DÉCOMPOSITION DE L'ACIDE HYPOBROMEUX PAR LES IONS Ag^+

HISTORIQUE

Les acides hypobromeux et bromique sont connus depuis fort longtemps. En 1834, peu de temps après la découverte du brome (17), Balard décrivait quelques-unes des propriétés de l'acide hypobromeux (18). Par la suite, on a remarqué sa tendance à une suroxydation conduisant à l'acide bromique ; mais cette étude a presque toujours porté sur des solutions *alcalines* de brome (lessives de soude ou de potasse bromées), soit en vue d'applications médicales (dosage de

l'urée), soit en fonction de préoccupations théoriques, souvent dans le cadre de recherches d'ensemble sur les liqueurs alcalines des divers halogènes. Citons les noms de Ostwald (19), Graebe (20), Dehn (21), Skrabal et ses collaborateurs (22), Clarens (6), Talon (23), Nau (24).

Il ne semble pas qu'on ait cherché systématiquement à réaliser un milieu acide en utilisant les réactions [2] et [3] ci-dessus, ou encore en employant les sels de mercure au lieu des sels d'argent. Notons cependant les essais isolés de Spiller (25), Dancer (26), Richards (27). Plus récemment, Biilmann et Rimbert (28), Pollak et Doktor (29) paraissent se borner à constater l'obtention d'un mélange de BrOH et BrO_3H , tandis que Mlle Josien (30) observe la présence transitoire d'une certaine quantité d'acide bromeux.

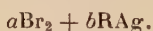
Personnellement, ayant déjà entrepris (4), (7), (8) l'étude des liqueurs argentiques de brome, nous nous proposons d'examiner plus particulièrement dans cette première partie l'influence des ions Ag^+ .

CHAPITRE PREMIER

STABILITÉ DE BrOH EN PRÉSENCE DE SEL D'ARGENT SANS ADDITION PRÉALABLE D'ACIDE

A. — CONFIRMATION DE RÉSULTATS ANTÉRIEURS

Nous reprenons dans ce chapitre l'étude de l'évolution du pouvoir oxydant vis-à-vis de l'anhydride arsénieux en milieu alcalin, de mélanges de la forme :



Les anions R^- utilisés ont été : CH_3COO^- ; NO_3^- ; $1/2\text{SO}_4^{--}$; BrO_3^- . Ce choix, bien que limité par la solubilité généralement faible des sels d'argent, nous permet d'étendre la portée des conclusions antérieurement énoncées :

« A teneur en brome égale au départ, la décroissance du pouvoir oxydant est d'autant plus rapide que la quantité de sel d'argent est plus grande. L'augmentation du rapport b/a peut compenser, et au delà, une plus faible concentration initiale en brome. »

D'autre part, nous avons comparé des mélanges répondant à la même formule : $a\text{Br}_2 + b\text{RAg}$ (ou à des formules très voisines), en faisant varier l'anion. L'emploi du bromate, notamment, nous a obligé à nous contenter de mélanges fort peu concentrés, a ne pou-

vant dépasser 0,004, alors qu'avec le nitrate on peut atteindre au moins 0,050. De confrontations variées, effectuées à des teneurs très diverses, il résulte ceci :

Toutes choses égales d'ailleurs, le pouvoir oxydant vis-à-vis de l'anhydride arsénieux en milieu alcalin *diminue d'autant plus vite que l'anion R⁻ du sel d'argent utilisé est celui d'un acide plus faible*.

Voici quelques exemples de pouvoirs oxydants résiduels, exprimés en pourcentage du pouvoir oxydant initial :

Au bout de 72 heures, pour 3 mélanges 0,0100 Br₂ + 0,0395 RAg ($b/a = 3,95$) : 25 o/o avec l'acétate d'argent, 83,5 o/o avec le sulfate, 86 o/o avec le nitrate.

Au bout de 194 heures, pour 2 mélanges 0,00184 Br₂ + 0,004 RAg ($b/a = 2,17$) : 43 o/o avec l'acétate, 65 o/o avec le bromate.

Au bout de 127 heures, pour 3 mélanges 0,00218 Br₂ + 0,00555 RAg ($b/a = 2,54$) : 32 o/o avec l'acétate, 65 o/o avec le sulfate, 67 o/o avec le bromate.

B. — TROISIÈME VÉRIFICATION DE L'EXISTENCE DE LA PREMIÈRE ÉTAPE

Les résultats précédents ayant été rappelés, nous mesurons à des temps déterminés les pouvoirs oxydants résiduels d'une série de mélanges pour lesquels a est fixe et b variable. Avec les valeurs trouvées, nous établissons des courbes *en fonction de la valeur de b , ou encore du rapport b/a* . *A priori*, on peut s'attendre à un comportement différent, selon que b/a est inférieur à 1 (excès de brome), ou supérieur (excès de sel d'argent).

L'expérience a été répétée en essayant plusieurs de ces séries et en faisant intervenir les quatre sels cités plus haut. Voici un exemple des résultats obtenus, limité pour plus de clarté à trois courbes seulement.

Interprétation. — Devant un tel réseau, on est frappé par la discontinuité du tracé pour la valeur $b/a = 1$, qui correspond justement aux proportions requises par l'équation de rupture. Nous pouvons donc y voir *une troisième confirmation de la réalité de la réaction de rupture de l'équilibre d'hydrolyse* [3].

Les valeurs de b/a comprises entre 0 et 1 nous donnent une branche de courbe ascendante que nous pensons pouvoir expliquer comme suit : Le pouvoir oxydant diminue (probablement par évaporation du brome en excès) d'autant plus vite que la concentration en brome libre est plus grande, c'est-à-dire qu'il y a moins de sel d'argent. Mais il est certain qu'il s'est formé, à l'instant même du mélange, une

quantité d'acide hypobromeux d'autant plus importante que l'excès de brome est plus faible. La mesure du pouvoir oxydant en milieu alcalin englobe forcément celui de cet acide. On peut alors se demander s'il ne faut pas attribuer en partie la décroissance constatée à une transformation partielle en acide bromique. Nous y reviendrons au chapitre III.

Pour les valeurs de b/a supérieures à 1, il se présente d'abord un palier horizontal d'autant moins étendu que le délai d'attente est

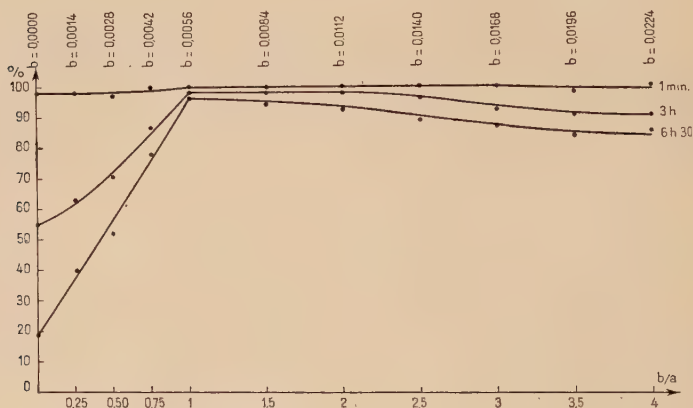


Fig. 1. — Mélanges 0,0056 Br_2 + $b\text{CH}_3\text{COOAg}$.

plus long. Il est suivi d'une branche de courbe légèrement descendante à mesure que b augmente, qui laisse apparaître un point d'inflexion, et qui est étudiée en détail ci-après :

C. — ÉTUDE PARTICULIÈRE POUR LES VALEURS ÉLEVÉES DE b/a

Aux expériences précédentes, nous avons ajouté l'examen de séries dans lesquelles b/a est toujours supérieur à 1. Voici un exemple de courbes relatives aux mélanges : 0,0070 Br_2 + $b\text{CH}_3\text{COOAg}$.

Pour des temps faibles elles sont presque rectilignes et horizontales ; par la suite, elles conservent un palier important, ce qui montre que durant une certaine période, l'effet de l'augmentation des ions Ag^+ se fait relativement peu sentir ; enfin elles se terminent par une branche incurvée traduisant une action plus sensible sur l'évolution du pouvoir oxydant et présentant un point d'inflexion pour une

valeur de b/a d'autant plus petite que le délai d'attente est plus grand.

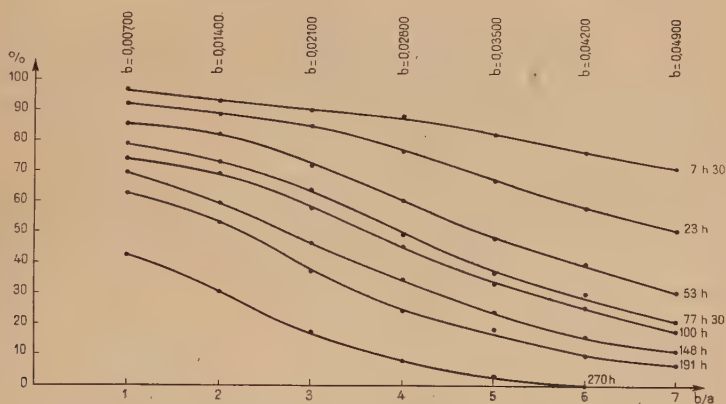


Fig. 2.

Interprétation du palier des courbes. — Peu de temps avant que nous fassions ces constatations, Mlle Josien (11) obtenait en étudiant les liqueurs argentiques d'iode, un résultat du même ordre, quoique d'aspect différent. Une série de la forme $0,00056 I_2 + b CH_3COOAg$ lui donnait, au bout de 5 minutes et à la température de 27° , une courbe de l'allure indiquée ci-après :

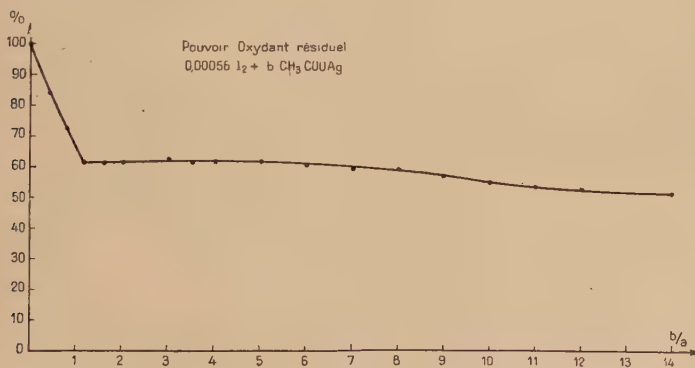
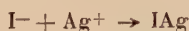


Fig. 3

Voici son propre commentaire :

« Pour b/a compris entre 1 et 6, la courbe présente un brusque
« palier. Cette absence de variation de la vitesse malgré une concen-

« tration croissante en ions Ag^+ montre que les ions Ag^+ ne sont ici « que des agents de rupture d'équilibre par l'intermédiaire de la « réaction :



« pratiquement instantanée et par suite indépendante de la quantité « d'acétate d'argent présente. »

Nous croyons devoir adopter la même explication du rôle des ions Ag^+ pour justifier l'existence du palier dans le cas du brome.

De plus, une confirmation intéressante nous est fournie par le chlore. Des essais non publiés (¹), effectués en 1948 sur des mélanges $a\text{Cl}_2 + b\text{RAg}$, ont révélé une ressemblance frappante entre les comportements respectifs du brome et du chlore.

Interprétation de l'inflexion des courbes. — On est en droit de supposer qu'un phénomène supplémentaire intervient au-dessus d'une certaine valeur de b/a , lorsque le palier prend fin et que l'inflexion apparaît. Voici l'explication que Mlle Josien (11) propose pour l'iode : ... « Dans une troisième partie, $b/a > 6$, on assiste à une « influence lentement croissante de la quantité d'argent ; sans doute se « trouve-t-on ici en présence de la *précipitation d'iodate d'argent*. »

Cette opinion est restée jusqu'à présent à l'état d'hypothèse. Pour essayer d'interpréter de cette manière le cas du brome, nous avons recherché dans nos précipités le bromate d'argent, sel dont la faible solubilité ne peut que corroborer cette supposition.

Mais il faudrait être sûr que le seul terme de l'évolution des ions BrO^- est leur passage à l'état d'ions BrO_3^- . Or, nous pourrions être fondé à imaginer deux autres processus aboutissant tous deux à la destruction de l'acide hypobromeux, sans formation d'acide bromique, et traduits par les équations suivantes, soit :



(observée surtout en milieu très acide), soit :



L'une et l'autre doivent entraîner un dégagement gazeux ; or, en maintenant des échantillons de nos mélanges en tubes clos pendant un temps suffisant, nous observons la formation de quelques bulles.

(¹) Travaux effectués à l'Institut Français de Barcelone sous la direction de Mlle Josien.

Elles ne sont pas attribuables à des gaz dissous, un tube témoin en fait foi, et sont incolores, donc *probablement formées par de l'oxygène seul*.

D'autre part, dans nos mélanges laissés à l'air libre, nous dosons les pouvoirs oxydants résiduels, aussi bien en milieu acide qu'en milieu alcalin. Voici un exemple de résultats obtenus :

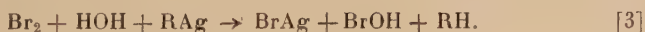
TABLEAU I. — Mélanges $0,0072 \text{ Br}_2 + b\text{CH}_3\text{COOAg}$.

<i>b</i>	Temps	P. O. en o/o du P. O. initial		Température
		Milieu alcalin	Milieu acide	
0,0493	5 min.	99	100	18°5
	21 h. 30	44,5	97	19°
	145 h.	7	84,5	20°
0,0072	5 min.	100	100	18°5
	145 h.	65,5	85	20°

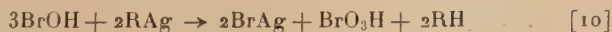
Le pouvoir oxydant en milieu acide ne reste pas absolument constant, mais sa diminution relativement minime semble être la même pour les deux mélanges comparés. Dans le cadre du problème que nous nous posons ici, nous pouvons déjà affirmer que les transformations [8] et [9] ont tout au plus un rôle partiel, sans quoi l'acide bromique n'apparaissant pas, la décroissance du pouvoir oxydant *devrait être exactement la même, tant en milieu acide qu'en milieu alcalin*. Le phénomène dominant doit donc être l'évolution vers BrO_3H .

PRINCIPE DE LA MÉTHODE. — En première hypothèse, nous négligeons provisoirement la possibilité des réactions [8] et [9], nous réservant d'en tenir compte ensuite (V. rem. II et III ci-après). Nous voyons qu'un mélange bromo-argentique peut donner lieu aux réactions suivantes :

Première étape :



Deuxième étape :



et peut-être :



La première étape laisse à la solution un pouvoir oxydant en milieu alcalin correspondant à : $aBrOH$. Il s'est précipité : $aRAg$, et la molarité du sel d'argent restant à l'état dissous est égale à : $(b - a)$.

Si dans le cours de la deuxième étape, la portion de $BrOH$ transformée correspond à : $a'BrOH$, il en reste : $(a - a')$; si l'on appelle p la fraction résiduelle (pourcentage) du pouvoir oxydant en milieu alcalin, on a :

$$a - a' = pa.$$

D'où :

$$a' = a(1 - p).$$

L'équation [10] indique que la quantité q de sel d'argent absorbée par cette transformation est :

$$q = 2a'/3 = \frac{2a(1 - p)}{3}.$$

La molarité r de ce sel restant en solution doit donc être :

$$r = b - a - q = (b - a) - \frac{2a(1 - p)}{3} = (b - 5a/3) + \frac{2pa}{3}.$$

Calcul valable à la condition qu'il n'y ait pas de transformation en BrO_3H sans intervention de sel d'argent et que le bromate d'argent, s'il s'en forme, reste en solution sans précipiter.

Mais si, au contraire, on assiste réellement à une précipitation de BrO_3Ag , la consommation de sel d'argent ainsi occasionnée entraîne une diminution de la concentration en RAg de la phase liquide. D'autre part, il paraît peu vraisemblable que le passage de $BrOH$ à BrO_3H se fasse par le seul schéma de la réaction [4], sans précipitation de $BrAg$, si l'on dispose d'un excès appréciable de sel d'argent RAg dissous.

Remarque I. — Il résulte des réactions précédentes que, si la transformation de $BrOH$ est totale ($a' = a$ ou $p = 0$), la quantité de sel d'argent consommée dans la deuxième étape devient : $2a/3$. Il doit donc rester, si BrO_3H ne fournit aucun précipité de bromate d'argent, une concentration moléculaire du sel RAg égale à : $b - 5a/3$.

Au contraire, si tout l'acide bromique formé, pouvant atteindre une molarité maximum de $a/3$, arrive à être précipité, la concentration moléculaire résiduelle en RAg subit une diminution supplémentaire de $a/3$ et se trouve ramenée à la valeur minimum : $b - 2a$.

Remarque II. — Si la réaction [8] intervient, au moins partiellement, la disparition de $BrOH$ selon cette voie n'entraîne aucune consommation de sel d'argent. Donc la concentration moléculaire restante de ce sel doit être supérieure à r , calculé ci-dessus.

Remarque III. — La réaction [9] devient, si le sel d'argent précipite l'acide bromhydrique formé :



En supposant la précipitation totale, un calcul analogue au précédent permet de voir que la concentration moléculaire de la portion employée est égale à celle de BrOH :

$$a' = a(1 - p).$$

La valeur r' correspondant au résidu qui subsiste en solution est :

$$r' = b - a - a' = (b - a) - a(1 - p) = b - 2a + pa.$$

Elle doit donc être *inférieure* à r . Par conséquent, nous ne serons certain de la précipitation de BrO_3Ag que si la valeur du résidu inutilisé, fournie expérimentalement par le dosage est elle-même *inférieure* à r' ; la molarité limite assignable au sel d'argent non consommé est encore ici égale à : $(b - 2a)$.

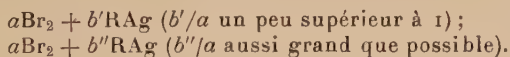
TECHNIQUE DU DOSAGE. — Un mélange $a\text{Br}_2 + b\text{RAg}$ étant constitué, on fait deux séries de prises :

1° A des temps divers, on dose le pouvoir oxydant en milieu alcalin.

2° A chacune des époques précédentes, on reçoit la deuxième prise dans un excès d'acide chlorhydrique qui précipite le résidu de sel d'argent libre. Ce résidu est dosé en retour par un sel d'argent titré, selon la méthode de Mohr.

On peut donc par différence trouver à quel volume du réactif argentin employé équivaut le sel d'argent non consommé et présent dans la prise. On compare à ce volume expérimental le volume théorique calculé ci-dessus dans l'hypothèse de *non-précipitation du bromate*.

RÉSULTATS. — Plusieurs essais ont porté d'abord sur des couples :



Ils indiquent pour le premier mélange un accord très satisfaisant entre le volume théorique et le volume expérimental. Pour le second, le volume résiduel mesuré est, tout au moins au bout d'un certain temps, inférieur au volume théorique. Il semble donc que ce soit là un argument en faveur de la précipitation envisagée, et en tout cas opposé à la réaction [8].

Nous avons alors examiné des séries $a\text{Br}_2 + b\text{CH}_3\text{COOAg}$ (a étant fixe et b variant depuis a jusqu'à la plus grande valeur possible).

L'acétate est préférable aux autres sels d'argent en raison de la rapidité d'évolution qu'il entraîne. Le noircissement des précipités obtenus n'est lié à aucun effet nuisible.

Considérons les mélanges $0,0070 \text{ Br}_2 + b\text{CH}_3\text{COOAg}$. Les prises sont uniformément de 10 cm^3 . Le sel d'argent employé pour les dosages est un acétate en solution $0,0568 \text{ N}$. Les volumes équivalents à la concentration moléculaire restante sont désignés comme suit:

V : volume calculé d'après la réaction [10], correspondant à r ;
 V' : » » » [12], » r' ;
 V'' : » » expérimental.

Nous appelons enfin V_1 et V_2 les volumes de la même liqueur d'acétate correspondant aux concentrations limites calculées ci-dessus, respectivement $b - 5a/3$ et $b - 2a$. Tous les volumes sont en centimètres cubes.

Sur neuf observations réalisées à des époques allant de 5 minutes à 270 heures, trois seulement sont mentionnées dans le tableau suivant. Mais le commentaire englobe tout l'ensemble de cette expérience.

L'application des calculs théoriques au n° 1 nous amènerait à des valeurs négatives pour r et r' , V et V' , alors que V'' garde une valeur nulle, ce qui est normal. Cependant p diminue de plus en plus, tandis que le pouvoir oxydant en milieu acide supporte une baisse sensiblement moins forte. Il faut donc envisager une évolution au moins partielle de BrOH vers BrO_3H sans intervention de sel d'argent, ce phénomène pouvant être accompagné dans une certaine mesure par la décomposition de BrOH selon la réaction [9].

Pour les autres numéros, comparons V et V'' . Pour le n° 2, leur accord ne cesse de se maintenir à peu près constant. Au contraire, un écart s'affirme nettement dès le début pour le n° 4 et ceux qui lui sont supérieurs; pour le n° 3, il apparaît un peu plus tard. Or, c'est précisément au voisinage des mêmes valeurs de b/a que les courbes représentatives du pouvoir oxydant résiduel possèdent leur point d'inflexion. Enfin, vers la fin de nos observations, la limite V_1 est dépassée dans les mélanges les plus concentrés, alors que le pouvoir oxydant de BrOH n'est pas encore tout à fait aboli. Cela pourrait bien provenir d'une action de l'acétate d'argent autre que la précipitation du bromure. Mais en outre, vers la fin des dosages, V'' semble ne plus varier que très peu et se stabiliser un peu au-dessus de la valeur V_2 , fait conciliable avec la subsistance en solution d'une quantité minime de bromate d'argent.

Confrontons à présent V' avec V et V'' . De là il résulte que si les écarts sont assez faibles, leur sens reste suffisamment fixe pour témoigner d'un phénomène bien déterminé. Pour le n° 2, les valeurs V' prévues restent inférieures aux deux autres; sans doute n'y a-t-il pas

TABLEAU II. — *Mélanges* 0,0070 Br₂ + bCH₃COOAg.

Temps	∞/a	1	2	3	4	5	6	7
	b	0,00700	0,01400	0,02100	0,02800	0,03500	0,04200	0,04900
	$b-a$	0,00000	0,00700	0,01400	0,02100	0,02800	0,03500	0,04200
	$b-5a/3$		0,00233	0,00933	0,01633	0,02333	0,03033	0,03733
	V_1		0,41	1,64	2,87	4,11	5,34	6,57
	$b-2a$		0,00000	0,00700	0,01400	0,02100	0,02800	0,03500
	V_2		0,00	1,23	2,46	3,70	4,92	6,16
5 min.	p	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	0,990	0,990
	r	0,00000	0,00700	0,01400	0,02100	0,02800	0,03495	0,04195
	r'	0,00000	0,00700	0,01400	0,02100	0,02800	0,03490	0,04190
	V	0,00	1,23	2,46	3,70	4,90	6,15	7,40
	V'	0,00	1,23	2,46	3,70	4,90	6,15	7,40
	V''	0,00	1,35	2,45	3,55	4,65	5,85	6,95
23 h.	p	0,925	0,835	0,850	0,770	0,675	0,585	0,515
	r		0,00646	0,01330	0,01993	0,02648	0,03306	0,03974
	r'		0,00619	0,01295	0,01939	0,02572	0,03209	0,03860
	V		1,14	2,34	3,51	4,66	5,82	7,00
	V'		1,10	2,28	3,42	4,53	5,65	6,80
	V''	0,00	1,15	2,20	3,25	4,40	5,55	6,55
191 h.	p	0,630	0,535	0,370	0,245	0,185	0,095	0,065
	r		0,00483	0,01106	0,01748	0,02420	0,03078	0,03764
	r'		0,00374	0,00959	0,01573	0,02229	0,02867	0,03545
	V		0,85	1,95	3,07	4,26	5,42	6,62
	V'		0,66	1,69	2,77	3,93	5,05	6,24
	V''	0,00	0,85	1,75	2,80	4,00	5,10	6,30

Température : 19° ± 1°5

précipitation de BrO₃Ag, chose logique à une si faible concentration, et très probablement le processus des réactions [9] et [12] est à écarter.

Pour les numéros supérieurs, les premières observations montrent nettement que V' se place entre V et V'' ; compte tenu des autres constatations déjà rapportées, il apparaît que les deux phénomènes doivent coexister, avec sans doute une certaine prédominance du premier. A partir d'une époque qui se situe entre 100 et 148 heures, V'' devient du même ordre que V', et même ensuite supérieur. Il est dès lors difficile de conclure. Il nous paraît cependant possible que la juxtaposition des deux modes de transformation subsiste, mais que peu à peu la réaction [12] prenne une importance relative plus grande.

CONCLUSION DU CHAPITRE PREMIER

1^o Nouvelle confirmation du mécanisme envisagé pour la rupture de l'équilibre d'hydrolyse du brome.

2^o Décroissance du pouvoir oxydant en milieu alcalin d'autant plus rapide que l'anion du sel d'argent employé est celui d'un acide plus faible.

3^o Décroissance d'autant plus rapide que la teneur en sel d'argent est plus forte, surtout au-dessus d'une valeur à partir de laquelle s'exerce une action accélératrice sans doute due à la précipitation de bromate d'argent.

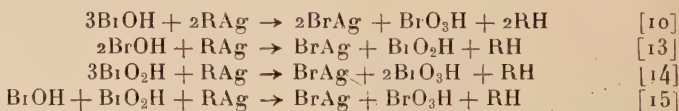
CHAPITRE II

STABILITÉ DE BrOH EN PRÉSENCE D'EXCÈS DE SEL D'ARGENT
ET D'ACIDITÉ ADDITIONNELLE

A. — PRINCIPE ET PROCESSUS EXPÉRIMENTAL

D'après l'équation de rupture d'équilibre [3], la première étape de transformation d'un mélange $a\text{Br}_2 + b\text{RAg}$ libère deux équivalents d'acide pour une molécule de brome, c'est-à-dire *au maximum* $a\text{BrOH}$ et $a\text{RH}$, à condition que l'on ait $b \geq a$. Par la suite, l'évolution de BrOH peut répondre à plusieurs processus possibles que nous avons cherché à schématiser par les réactions [4] à [7].

Si nous admettons l'intervention de l'excès de sel d'argent pour déplacer les divers équilibres qui sont ainsi figurés, nous pouvons envisager l'éventualité des réactions :



Elles montrent qu'un excès de sel d'argent, quel que soit le mécanisme exact de son action, ne peut occasionner une élévation de l'acidité totale du milieu au-dessus d'un maximum que nous venons de définir. La formation même de BrO_3Ag , quand elle a lieu, ne la change pas. Il en est de même si intervient la réaction [12]. Seule, la transformation [8] peut entraîner une diminution de l'acidité, mais non une augmentation.

Or nous savons que la vitesse de décomposition de BrOH dépend de la force de l'acide RH auquel nous avons affaire, donc d'une façon

générale de l'acidité du milieu. Pour étudier de plus près cette influence, nous sommes amené à ajouter une certaine quantité d'acide libre. Nous astreignant d'ailleurs à conserver le même anion R^- , nous aboutissons à la forme : $aBr_2 + bRAg + cRH$, c indiquant la *normalité* de l'acide dans le mélange au moment où nous le réalisons.

Nous procédons, comme au chapitre premier, à des mesures de pouvoir oxydant résiduel en milieu alcalin, sur des prélèvements opérés à diverses époques. En raison de l'acidité très forte de nos échantillons, nous prenons soin d'ajouter à chaque prise d'anhydride arsénieux une quantité de soude suffisante. Des essais témoins nous ont donné la certitude que cette adjonction d'alcali n'affecte pas nos dosages exagérément.

B. — RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX. REPRÉSENTATION GRAPHIQUE

Nous donnons un exemple des courbes qui rendent compte de ces expériences :

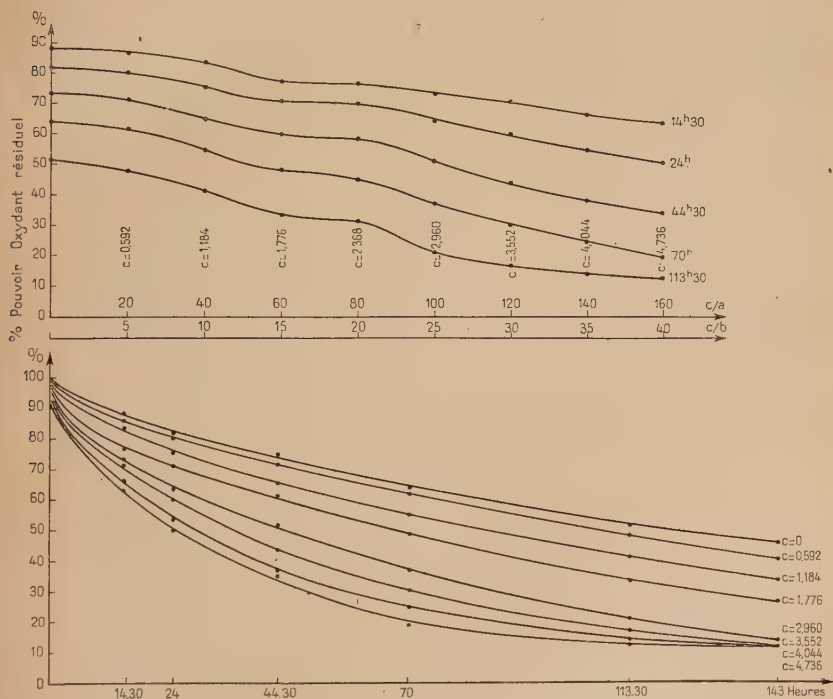


Fig. 4. — Mélanges $0,0296 Br_2 + 0,1184 NO_3Ag + cNO_3H$.

En premier lieu, ont été établies des courbes en fonction du temps. Elles montrent que la décroissance du pouvoir oxydant vis-à-vis de l'anhydride arsénieux en milieu alcalin est incontestablement *accélérée par l'augmentation de l'acidité du milieu*.

Nous avons tracé aussi pour chaque série quelques courbes en fonction de la normalité c de l'acide dans le mélange. Elles semblent révéler l'existence de deux points d'inflexion séparés par un palier, ou tout au moins par une branche dont la pente est nettement adoucie. Nous nous sommes demandé si ce dessin compliqué n'était pas dû simplement à l'incertitude provenant des erreurs d'expérience aggravées par les conditions particulières de manipulation que nous avons signalées. Or les tracés en fonction du temps impliquent, dans leur forme idéale, une certaine régularité de courbure dont on se rapproche si, sans dépasser la marge d'erreur admissible, on tolère quelques écarts autour des points purement expérimentaux, de façon à améliorer ces tracés. Si nous revenons aux courbes de l'autre système en utilisant les nouvelles ordonnées ainsi « corrigées », nous nous apercevons que le palier et les points d'inflexion, loin de disparaître, sont dans l'ensemble plus nettement accusés.

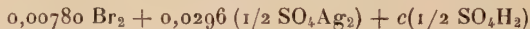
Remarque. — Nous savons que la vitesse de réaction est d'autant plus grande que le sel d'argent est celui d'un acide plus faible. On s'attendrait donc à voir l'augmentation de l'acidité retarder plutôt la réaction, alors qu'elle l'accélère. Cette propriété demande donc une explication.

C. — MÉCANISME DE L'ACTION D'UN EXCÈS D'ACIDE

Considérons des mélanges nitriques ou sulfuriques. En particulier, à propos des deux mélanges voisins :



et :

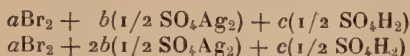


nous constatons ce qui suit.

Pour les valeurs de c supérieures à 2,3 apparaît dans les flacons où les mélanges ont été effectués une teinte jaune orangé tirant sur le brun, d'autant plus foncée que c est plus grand. Il se dégage en outre une odeur prononcée qui, à l'odorat, semble résulter de la superposition de celle de l'acide hypobromeux, seule perceptible dans les premiers flacons, et de celle du brome qui s'y ajoute avec une intensité croissante. Comme dans les mélanges $b/a = 4$, il semblerait pourtant que l'excès de sel d'argent devrait être amplement capable de précipiter la totalité du brome.

D'autre part, nous avons procédé aux observations suivantes :

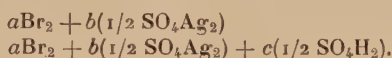
1° La coloration et l'odeur disparaissent par simple dilution ou encore par une addition de sel d'argent. D'ailleurs, des deux mélanges :



le premier est coloré nettement ; le second pas du tout.

2° L'acide sulfurique donne la coloration précédente si on le fait agir sur le liquide, filtré ou non, obtenu en préparant un mélange sans acide. Par ailleurs, il n'a aucune action visible sur le précipité isolé, non plus que sur du bromure d'argent fabriqué à partir de bromure de potassium et de sel d'argent.

3° Nous avons étudié des couples de mélanges du type suivant :



En principe, la quantité de sulfate d'argent consommé dans la première étape pour précipiter le bromure d'argent doit correspondre à $a(1/2 \text{SO}_4\text{Ag}_2)$ et il doit rester $(b - a)(1/2 \text{SO}_4\text{Ag}_2)$, inutilisé dans cette étape. Nous avons cherché à vérifier quantitativement cette propriété en dosant le sulfate d'argent restant en solution par la méthode décrite au chapitre premier. Immédiatement après le mélange, nous avons précipité l'excès de sel d'argent par un excès d'acide chlorhydrique et nous avons dosé en retour le résidu de cet acide par la solution même de sulfate d'argent utilisée dans la préparation.

Le dosage du premier mélange donne les résultats prévus théoriquement : dans ce cas, *la précipitation du brome est donc complète dès le début*. Au contraire, le deuxième dosage révèle une précipitation incomplète, 80 à 90 o/o seulement ; nous voyons ainsi que, *dans les mélanges fortement acidifiés, la première étape est sans doute instantanée, mais non totale*.

4° Au bout de 120 heures, le dernier flacon ($c = 5,920$) d'une série 0,0078 $\text{Br}_2 + 0,0296(1/2 \text{SO}_4\text{Ag}_2) + c(1/2 \text{SO}_4\text{H}_2)$ ne présente plus aucun pouvoir oxydant vis-à-vis de l'anhydride arsénieux en milieu alcalin ; il en est de même pour l'avant-dernier flacon ($c = 4,440$) au bout de 146 heures. A ces époques, on ajoute quelques cristaux d'iodure de potassium à des prélèvements opérés, soit en entraînant le précipité, soit en évitant de le faire. Aucune libération d'iode n'est constatée avant plusieurs heures ; encore est-elle très faible et attribuable à l'oxydation lente par l'air ; cependant qu'avec des prises provenant du premier flacon ($c = 0$), on a *immédiatement* apparition de la couleur de l'iode.

Il semble donc qu'il n'y ait, dans les mélanges fortement acidifiés, ni acide bromique, ni bromate d'argent précipité. La cause principale de la disparition du pouvoir oxydant pourrait n'être qu'une évapora-

tion de brome libéré. Notons bien que si ces phénomènes passent inaperçus dans les mélanges acétiques, c'est sans doute parce que leur intensité y est atténuée ; ils sont manifestes dans les mélanges nitriques et surtout sulfuriques, ces derniers échappant totalement à l'accusation de posséder un pouvoir oxydant propre à l'acide surajouté.

L'ensemble de ces faits est explicable si l'on considère que la présence d'un gros excès d'acide sulfurique, par les ions SO_4^{--} et H^+ qu'il apporte, peut faire reculer du même coup, et l'hydrolyse du brome, et la dissociation du sel d'argent, ce qui diminue la quantité des ions Ag^+ , agents de la précipitation du brome. En outre, nous avons rappelé déjà par la réaction [8] la propriété établie depuis longtemps selon laquelle l'acide hypobromeux est aisément détruit en milieu très acide avec dégagement de brome et d'oxygène.

Il résulte de toutes ces causes une diminution de la quantité de BrOH et partant de celle de BrO_3H . Du reste, l'expérience montre que l'ensemble des transformations qui conduisent à cet acide a une vitesse résultante faible. Il serait certes normal qu'un renforcement d'acidité contrecarre l'évolution de BrOH vers BrO_3H . Si, apparemment, l'addition d'acide libre la favorise contre toute attente, c'est, nos observations le montrent, parce qu'il s'agit en réalité d'autres phénomènes.

CONCLUSION. — L'action d'une forte acidité doit aboutir à la destruction de l'acide hypobromeux et probablement à une perte de brome par évaporation, d'autant plus importante que la teneur en acide est plus grande.

La succession et l'interférence des divers phénomènes que nous avons pu identifier et qui doivent se superposer à mesure que c augmente pourraient expliquer les complications de courbure constatées dans les représentations graphiques du pouvoir oxydant résiduel établies en fonction de la valeur de c .

CHAPITRE III

STABILITÉ DE BrOH EN PRÉSENCE D'UN EXCÈS DE BROME LIBRE

Nous avons eu au chapitre premier à considérer des mélanges tels que b soit inférieur à a ; nous avons constaté que leur pouvoir oxydant diminuait d'autant plus vite que le rapport b/a était plus petit. Nous avons mis cette propriété sur le compte de l'évaporation du brome, tout en reconnaissant que l'on pourrait invoquer comme cause secondaire l'évolution de l'acide hypobromeux ; car, en vertu de l'équation de rupture [3], cet acide se forme certainement dans une proportion

qui est déterminée par la quantité de sel d'argent présente ; ses dérivés peuvent donc aussi prendre naissance.

Ceci posé, nous allons dans ce chapitre apporter quelques arguments favorables à l'hypothèse que nous avons formée.

Premier cas. — Nous prenons d'abord des mélanges de la forme particulière $a\text{Br}_2 + a/2 \text{RAg}$ et nous les comparons à des eaux de

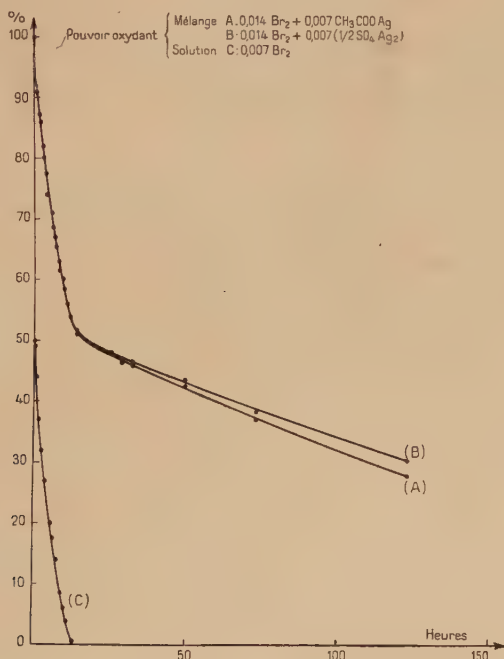


Fig. 5.

brome très fraîchement préparées de molarité $a/2$, c'est-à-dire répondant à la formule : $a/2 \text{Br}_2$. Un mélange de ce type donne d'après l'équation [3] qui régit la première étape de réaction : $a/2 \text{BrOH}$; il reste une concentration en brome libre $a/2 \text{Br}_2$, c'est-à-dire égale à celle de la solution de brometémoin. Au départ de la deuxième étape, cette solution possède un pouvoir oxydant égal à la moitié de celui du mélange, 50 o/o de ce dernier étant dus à l'acide hypobromeux.

On suit alors l'évolution des deux pouvoirs oxydants et de leur différence, toutes les évaluations étant faites en pourcentage du pouvoir oxydant initial du mélange en milieu alcalin.

L'exemple de la fig. 5 permet en même temps de comparer deux mélanges de concentration identique, mais d'anions différents :

- A) $0,014 \text{ Br}_2 + 0,007 \text{ CH}_3\text{COOAg}$.
- B) $0,014 \text{ Br}_2 + 0,007 (1/2 \text{ SO}_4\text{Ag}_2)$.
- C) $0,007 \text{ Br}_2$.

L'ensemble des constatations faites se résume comme suit :

1° Dans une même expérience, jusqu'à une certaine époque, l'allure de la diminution du pouvoir oxydant est sensiblement la même pour tous les mélanges comparés, *en dépit de la diversité des anions*.

2° La différence entre le pouvoir oxydant des mélanges et celui de l'eau de brome reste à peu près constante autour de la valeur 50 o/o, différence initiale correspondant à la quantité de BrOH formée dans la première étape.

3° Une fois le pouvoir oxydant de l'eau de brome pratiquement disparu, la vitesse d'évolution des pouvoirs oxydants des mélanges se différencie selon l'anion de la façon habituelle : d'autant plus grande que l'acide correspondant est plus faible. Les courbes figuratives, établies en fonction du temps, montrent un changement de pente (et par conséquent de vitesse de réaction) assez net aux environs du moment où tout le brome a disparu. On peut y voir une transition assez rapide entre deux phénomènes de nature différente.

Second cas. — Nous envisageons le cas plus général où la molarité de l'eau de brome n'est pas, au départ, égale à $a/2$. L'expérience montre ici encore que la différence entre le pouvoir oxydant du mélange bromo-argentique et celui de la solution de brome garde tant que dure l'évaporation une valeur constante. En voici un exemple (fig. 6) portant sur le mélange :

- A) $0,0167 \text{ Br}_2 + 0,0090 \text{ CH}_3\text{COOAg}$

et la solution :

- B) $0,0077 \text{ Br}_2$.

Nous avons fait en sorte que la différence ($a - b$) relative au mélange soit précisément égale à la concentration moléculaire de l'eau de brome : $0,0077$. A la fin de l'évaporation, il doit nous rester $0,0090 \text{ Br}_2 + 0,0090 \text{ CH}_3\text{COOAg}$. Le pouvoir oxydant résiduel auquel nous devons nous attendre doit représenter $\frac{90}{167} = 54 \text{ o/o}$ du pouvoir oxydant primitif. La concordance avec les résultats expérimentaux est excellente, puisqu'on trouve en moyenne 53,6 o/o.

CONCLUSION. — Il apparaît que l'on peut distinguer *trois étapes* dans l'évolution des mélanges brome-sel d'argent renfermant un excès de brome :

Première étape dans laquelle se forme BrOH ;

Deuxième étape où le phénomène dominant est l'évaporation du brome libre ;

Troisième étape, qui commence vers la fin de cette évaporation et correspond à l'allure normale de la disparition de l'acide hypobromeux dans les mélanges argentiques tels que $b/a = 1$. En effet, après

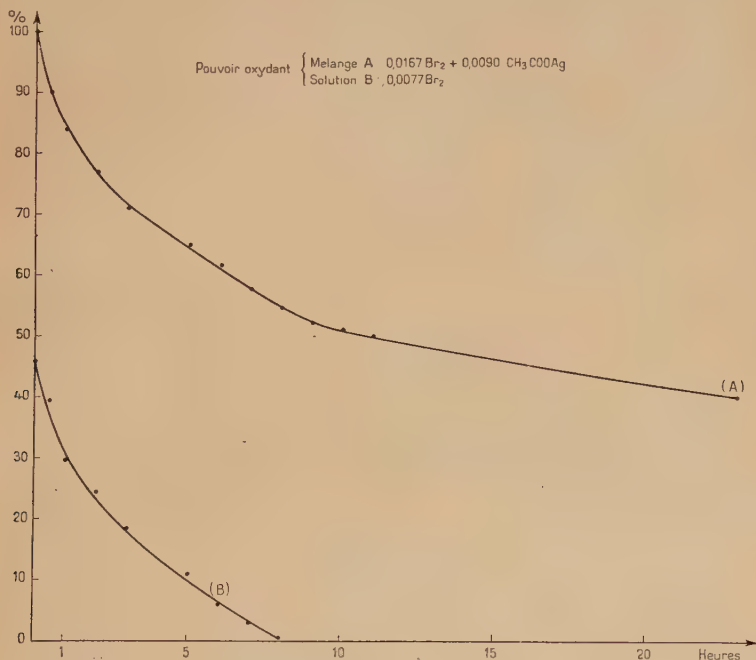
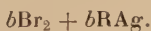


Fig. 6.

élimination du brome libre, le mélange résiduel se présente exactement comme celui que fournirait, dans sa première étape, un mélange initial :



Remarque. — Dans la deuxième étape (évaporation), la précision des mesures ne peut être très rigoureuse, car on dose des liqueurs renfermant du brome libre, donc très peu stables et sensibles à un grand nombre d'influences d'ordre physique. Dans le cadre de cette précision, nos vérifications paraissent cependant tout à fait acceptables.

CONCLUSION DE LA PREMIÈRE PARTIE

Il résulte de l'étude chimique à laquelle nous avons consacré ces trois chapitres que le degré de stabilité de BrOH , dans les conditions précédentes, est à coup sûr faible.

Nous sommes bien renseigné sur le mécanisme de la réaction de rupture par laquelle il prend naissance dans les mélanges bromo-argentiques. Dans le milieu acide ainsi créé, sa stabilité diminue :

1° lorsqu'on augmente l'excès de sel d'argent et par suite la concentration en ions Ag^+ ;

2° lorsque l'acidité devient moins forte, en raison du choix d'un anion d'acide faible ;

3° lorsqu'un excès d'acide entraîne sa destruction.

En présence au contraire d'un excès de brome, il reste très stable tant que le brome libre n'a pas disparu par évaporation.

DEUXIÈME PARTIE

ÉTUDE POTENTIOMÉTRIQUE
DES MÉLANGES BROMO-ARGENTIQUES

CHAPITRE IV

ÉTUDE PRÉLIMINAIRE DU pH
DES MÉLANGES BROMO-ARGENTIQUES

Nous avons montré que la vitesse de décroissance du pouvoir oxydant en milieu alcalin des mélanges $a\text{Br}_2 + b\text{RAg}$ dépendait étroitement de l'acidité de la phase liquide. Il est donc normal de rechercher une relation entre le pH de nos mélanges et leurs propriétés oxydantes et, à cette fin, de procéder à des mesures de ces pH, à des époques convenablement espacées et dans des conditions variées.

Nous avons utilisé pour nos mesures, soit un appareil M. E. C. I. (de Paris), soit un pHmètre Quéré (de Bordeaux) à lecture directe. Nous en avons chaque fois vérifié l'étalonnage au moyen de tampons connus et nous avons pu constater que, toutes choses égales d'ailleurs, leurs indications concordaient.

Dans ce qui va suivre, nous transcrivons les valeurs de pH avec la

deuxième décimale que, en fait, nos appareils nous permettent de lire, à une ou deux unités près, environ. Il faut du reste reconnaître que leur fidélité nous a permis de reproduire certaines expériences avec une concordance de cet ordre. Mais la précision réelle dépend d'autres facteurs ; ni les conditions d'emploi de nos instruments, soumis à un étalonnage par tampons, donc exposés à des incertitudes de manipulation, ni le peu de stabilité de nos mélanges, étudiés en pleine évolution, ne nous autorisent à présumer que la précision atteinte aille vraiment jusqu'à 0,02 unité pH.

Nous déterminerons les limites exactes de la certitude sur laquelle nous pouvons compter. En attendant, nos chiffres ne sont que la *reproduction pure et simple* des valeurs de pH expérimentalement constatées et à ce titre ne sont affectés que de la seule erreur de lecture.

A. — VARIATION DU pH EN FONCTION DU TEMPS

Nous comparons des mélanges de teneurs égales ou très voisines, mais différant par l'anion, et nous prenons leur pH à diverses époques. Voici deux exemples :

Considérons d'abord trois mélanges 0,0100 Br₂ + 0,0200 RAg. En 73 heures, le pH passe de 4,37 à 3,95 si l'on emploie l'acétate ; de 2,20 à 2,15 avec le sulfate ; de 2,02 à 1,99 avec le nitrate.

D'autre part, de 0 à 127 heures, le pH des deux mélanges 0,00237 Br₂ + 0,00553 RAg, renfermant soit du sulfate, soit du bromate d'argent, varie à peine ; il reste à $2,53 \pm 0,03$ pour le premier sel, à $2,43 \pm 0,03$ pour le second.

Il n'est pas étonnant de trouver un pH d'autant plus élevé que le sel d'argent provient d'un acide plus faible. Mais, en outre, quand cet acide est fort, le pH se fixe, ou presque, autour d'une valeur à peu près stable, tandis que le pH du mélange acétique décroît régulièrement. Il est normal qu'un milieu où se libère un acide très dissocié, nitrique, bromique, sulfurique même, garde un pH bas et pratiquement constant. Au contraire, en présence d'acétate, la première étape ne donne que des acides faibles, CH₃COOH et BrOH ; c'est l'oxydation de ce dernier qui fait apparaître progressivement des quantités croissantes de BrO₃H, *acide fort*.

Nous voyons donc se confirmer des propriétés établies par voie purement chimique.

• B. — VARIATION DU pH EN FONCTION DE LA CONCENTRATION EN SEL D'ARGENT

Nous reprenons le processus employé au chapitre premier (B), mais en mesurant le pH au lieu du pouvoir oxydant résiduel. Nous consti-

tuons des mélanges dans lesquels a reste fixe tandis que b varie de zéro jusqu'aux plus grandes valeurs réalisables. A diverses époques, nous prenons les pH et nous établissons pour chaque série un réseau de courbes en fonction de b .

Voici trois exemples dans lesquels la valeur de a est la même, afin d'avoir une comparaison entre trois sels d'argent différents. L'examen des trois séries $0,0058 \text{ Br}_2 + b\text{RAg}$ nous permet de constater les faits suivants :

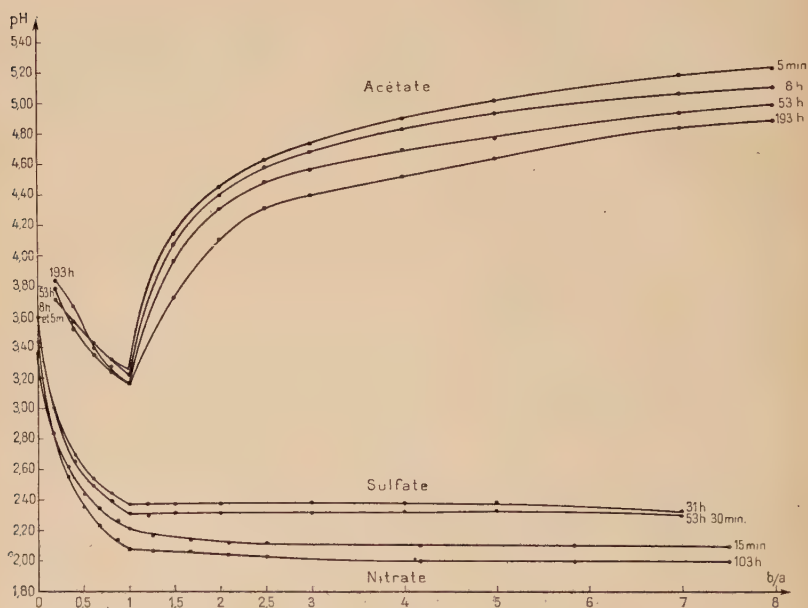


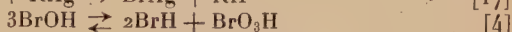
Fig. 7.

1° *Mélanges à l'acétate d'argent.* — En fonction de b , décroissance du pH pour $b < a$; croissance pour $b > a$. D'où un minimum sous la forme d'un point de rebroussement absolument frappant pour $b = a$. Cette discontinuité physique est une nouvelle preuve de la validité de l'équation de rupture [3]. Nous obtenons ainsi une *quatrième vérification de l'existence de la première étape de réaction* dans les mélanges bromo-argentiques.

2° *Mélanges au nitrate ou au sulfate d'argent.* — Pas de rebroussement, mais décroissance nette du pH jusqu'à $b = a$, puis, à partir de cette valeur, diminution presque insensible. Ce brusque changement de pente nous fournit ici encore une vérification potentiométrique de l'équation [3].

3° *Variation du pH en fonction du temps.* — Nous complétons et généralisons les résultats trouvés au début du présent chapitre : décroissance régulière du pH quand on fait usage de l'acétate, et *seulement* pour $b \geq a$; valeur à peu près stationnaire dans les autres cas, d'où un rapprochement des points figuratifs qui s'oppose à l'établissement d'un réseau complet de courbes : nous nous bornons à deux ou trois tracés.

Interprétation. — Considérons les équations :



qui schématisent l'ensemble des transformations opérées dans nos mélanges :

1° *A une époque déterminée*, nous obtenons la concentration maximum en ions H^+ pour $b = a$; car pour les valeurs inférieures, il se forme d'autant moins de BrOH , et aussi de RH , qu'il y a moins de RAg ; pour les valeurs supérieures, deux cas sont à considérer :

Si l'on emploie l'acétate, l'excès de ce sel apporte un excès d'ions CH_3COO^- qui fait rétrograder la concentration en ions H^+ et élève le pH.

Si R^- est un anion d'acide fort, nous avons déjà reconnu que le milieu doit se stabiliser spontanément à un pH bas, qu'il est normal de trouver fixe à partir de $b = a$.

2° *Dans le temps*, reste seul à interpréter le cas des mélanges contenant un *excès de brome*. Le peu de variation de leur pH découle de leur comportement qui, nous l'avons vu au chapitre III, est analogue à celui des eaux de brome soumises à l'équilibre d'hydrolyse [16].

Application au dosage potentiométrique d'une eau de brome. — Ces propriétés permettent de déterminer les proportions exactes que l'on doit prendre d'une eau de brome donnée et d'une solution de sel d'argent pour avoir $b/a = 1$. On trace le graphique des variations de pH pour une prise fixe de brome dans laquelle on verse des quantités variables de liqueur argentique, calculées de manière à encadrer la valeur que le dosage volumétrique fait présumer. On observe un changement de courbure qui correspond au volume rigoureusement nécessaire.

C. — VARIATION DU pH EN FONCTION DE L'ACIDITÉ ADDITIONNELLE

Quand on emploie le nitrate ou le sulfate d'argent, le pH se fixant spontanément à une valeur assez basse, ne varie donc avec le temps que d'une façon insignifiante. On sait d'autre part que l'adjonction

d'un gros excès d'acide fort, nitrique ou sulfurique, entraîne un important effet de destruction.

A priori, le cas le plus intéressant doit donc être celui des mélanges acétiques : $a\text{Br}_2 + b\text{CH}_3\text{COOAg} + c\text{CH}_3\text{COOH}$.

Des séries de ce type sont constituées de telle sorte que a et b varient, tandis que c reste pour chacune d'elles fixe et de valeur assez élevée. Nous notons le $p\text{H}$ à différentes époques. Nous constatons que le $p\text{H}$ est, comme il se doit, d'autant plus faible que c est plus grand. Il ne semble dépendre pratiquement ni de la concentration en brome, ni du rapport b/a . Sa décroissance avec le temps, bien qu'affaiblie, subsiste encore dans une certaine mesure, d'ailleurs réduite quand c augmente.

C'est ainsi que dans une série de huit mélanges tels que b/a reste voisin de 4 tandis que a varie entre 0,00945 et 0,00640, à une époque déterminée, le $p\text{H}$ ne s'écarte pas de plus de 0,05 de la valeur moyenne de la série ; cependant que pour chacun d'eux la diminution dans le temps est d'environ 0,15 en 117 heures (Les limites observées pour ces $p\text{H}$ sont 2,00 et 2,25).

CONCLUSION. — L'investigation par mesures de $p\text{H}$ confirme les résultats obtenus chimiquement. Cette double étude montre que l'acidité du milieu est la principale condition du comportement de nos mélanges et de l'évolution de l'acide hypobromeux.

CHAPITRE V

FORCE DE L'ACIDE HYPOBROMEUX

I. — Historique.

L'acide hypobromeux est notoirement très faible. Les essais de détermination de sa constante de dissociation :

$$K = \frac{[\text{BrO}^-] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{BrOH}]} \quad [18]$$

ne sont ni très nombreux, ni très concordants.

Il faut remonter à 1909 pour trouver dans un article de Skrabal (31) trace de recherches dignes d'intérêt. Plus récemment, citons Chapin (32) qui en 1934 emploie une méthode cinétique utilisée déjà l'année précédente par Gallart (33). Ils admettent l'un et l'autre pour

la décomposition d'un acide hypohalogéneux progressivement neutralisé par un alcali l'équation cinétique :

$$-\frac{d[\text{OX}^-]}{dt} = k[\text{HOX}]^2 \cdot [\text{OX}^-]. \quad [19]$$

Il en résulte que la vitesse de réaction est maximum quand le tiers de l'acide XOH est neutralisé ; à ce moment, on a entre la constante de dissociation K et le pH du milieu la relation :

$$\log K = -pH - \log 2. \quad [20]$$

En conséquence, Chapin a été conduit à proposer la valeur $K = 2,5 \cdot 10^{-8}$.

En 1938, Shilov et Gladchikowa (34) critiquent ce résultat et reprennent la question en procédant de la façon suivante : ils suivent les variations de pH accompagnant la titration, par une solution de soude ajoutée progressivement, de l'acide hypobromeux obtenu en distillant dans le vide une eau de brome additionnée de phosphate d'argent. Ils calculent le logarithme de la constante au moyen de la formule de Henderson-Hasselbach :

$$\log K = \log \frac{x}{A-x} - pH \quad [21]$$

où x représente la quantité initiale de HOBr et x la quantité d'alcali ajoutée, le tout en molécules. Les résultats numériques sont des plus homogènes et les incitent à adopter pour la moyenne de cinq expériences à 20° : $K = 2,06 \cdot 10^{-9}$.

La même année, A. et R. Skrabal (35), à la suite d'observations cinétiques, préconisent une valeur nettement plus faible : $2 \cdot 10^{-11}$.

En 1939, sans avoir eu connaissance des travaux précédents, Kiese et Hastings (36) sont amenés à l'occasion d'autres recherches à mesurer la même constante. Ils procèdent d'une manière analogue à celle de Shilov, fabriquant l'acide hypobromeux par action du brome en solution aqueuse sur l'oxyde mercurique. Ils en signalent le peu de stabilité et donnent comme résultat moyen de leurs expériences la valeur :

$$K = 1,0 \cdot 10^{-9}$$

ou, en expression logarithmique :

$$pK = 9,0 \pm 0,06.$$

Il y a donc un accord satisfaisant, en ce qui concerne l'exposant — 9, avec la valeur due à Shilov. Notons que la température est ici nettement plus basse, 5° seulement.

Skrabal a dû ignorer cette détermination, car sans y faire allusion il publie en 1942 une critique serrée (37) des travaux de Shilov. Il

interprète l'évolution complexe des lessives alcalines de chlore, brome, iode par une loi cinétique très compliquée où intervient la constante de dissociation de XOH . Pour $BrOH$, il prétend que, même en acceptant les données expérimentales de Shilov, le résultat devrait être du même ordre de grandeur que celui qu'il préconisait en 1938. Le reproche le plus grave qu'il lui adresse est de ne pas être protégé contre l'évolution de l'acide hypobromeux et d'ignorer quelles pourraient en être les conséquences exactes.

L'année suivante, Skrabal (38) revient sur le même problème ; mais cette fois son attention se porte surtout sur l'acide hypoiodéux. Il trouve pour sa constante de dissociation une valeur incompatible avec celle que Fürth (39) avait annoncée en 1922. Nous avons récemment, de notre côté, participé à un travail (40) dans lequel nous avons mis au point une nouvelle méthode de mesure, plus précise que celle de Fürth, qui contredit celle de Skrabal. Les résultats ainsi acquis nous ont incité à l'étendre au brome.

Quand nous avons publié les chiffres provenant d'un essai préliminaire (41), nous ne pouvions avoir à ce moment-là connaissance d'une détermination simultanée et indépendante de la nôtre, due à L. Farkas et M. Lewin (42). Ces auteurs s'intéressent à l'étude cinétique de la décomposition des hypohalogénites en solution et décrivent leur méthode dans les termes suivants :

« A une solution d'hypochlorite, prise à un pH à peu près égal à « son pK , on ajoute rapidement la quantité équivalente de bromure, « et on mesure avec précision la variation de pH , au moyen d'une « électrode de verre. Puisque l'addition du bromure entraîne la « conversion totale de l'hypochlorite en hypobromite (43), le ΔpH « observé est, selon la formule de Henderson-Hasselbach, très « approximativement égal au ΔpK existant entre les acides hypo- « chloreux et hypobromeux. »

Les résultats obtenus semblent bien uniformes et les auteurs adoptent : $\Delta pK = 1,27$ (à 19°). En partant de la valeur $pK = 7,43$ pour $ClOH$, trouvée de façon concordante par Shilov et Gladchikova (34), Ingham et Morrison (44), Hagiawa (45), Skrabal et Berger (46), ils obtiennent pour l'acide hypobromeux $pK = 8,70$, d'où $K = 2 \cdot 10^{-9}$.

En résumé, depuis 1938, quatre fois à notre connaissance, y compris notre propre travail (41), une valeur de l'ordre de 10^{-9} a été trouvée pour la constante de dissociation de $BrOH$, en contradiction évidente avec les assertions de Skrabal.

Nous allons rendre compte des expériences que nous avons reprises récemment en variant nos méthodes et nous allons discuter les résultats obtenus.

II. — Déterminations expérimentales.

Les méthodes que nous allons exposer se rapprochent de celles de Shilov (34) et de Kiese et Hastings (36). L'essentiel de leurs expériences consiste, pendant que s'effectue la neutralisation :



à suivre la variation du pH du milieu en fonction du volume de liqueur alcaline versé. Shilov dit explicitement qu'il utilisait un échantillon *unique* d'acide hypobromeux dans lequel l'affusion de soude se faisait progressivement. Probablement Kiese et Hastings ont procédé de façon analogue.

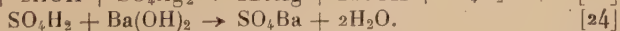
A. — PREMIÈRE MÉTHODE : *Brome, sulfate d'argent et baryte.*

PRINCIPE. — D'abord, au moyen du dosage potentiométrique indiqué au chapitre V (Application), nous recherchons les proportions d'un mélange répondant exactement aux conditions de l'équation (3), c'est-à-dire *une molécule de brome pour un équivalent de sel d'argent*. Le sel utilisé est le sulfate d'argent. Une fois le mélange fait, nous avons en présence dans la phase liquide des quantités équivalentes d'acide fort (SO_4H_2) et faible (BrOH). Ainsi, l'acide hypobromeux n'est pas obtenu à l'état pur, et cela peut nous être reproché ; mais nous avouons que l'instabilité de cet acide nous laisse des doutes sur la pureté des solutions que les autres auteurs disent avoir préparées.

En tous cas, nous effectuons alors un nouveau dosage potentiométrique, celui de notre mélange de deux acides par une liqueur titrée de *baryte*. Le choix de cette base et du sulfate d'argent présente l'avantage de permettre la précipitation du sulfate de baryum qui, étant insoluble, n'a pratiquement pas d'action sur le pH du liquide.

La courbe de neutralisation, indiquant les valeurs du pH en fonction du volume de baryte, a la forme classique que donne le dosage d'un mélange de deux acides de force inégale : un premier point d'inflexion, à tangente verticale ou tout au moins de forte pente, est obtenu après affusion de la quantité de baryte nécessaire pour neutraliser l'acide sulfurique présent. Après affusion d'un nouveau volume de solution barytique, égal en principe au précédent, nous observons un second point d'inflexion, moins marqué que le premier.

En résumé, les trois étapes de l'opération sont représentées par les équations :



Calculs théoriques. — Soient t , t_1 et t' les normalités respectives des solutions de brome, de sulfate d'argent et de baryte (remarquons que $t = 2a$). Soit v le volume de la prise de brome. Le volume de sulfate d'argent à utiliser est théoriquement $v_1 = \frac{vt}{2t_1}$; on précise sa valeur exacte par titrage potentiométrique. Le volume de baryte requis pour la neutralisation totale des deux acides est $v' = \frac{vt}{t'}$. Pour neutraliser l'acide sulfurique seul, il faut verser $v'/2$.

Appliquons à BrOH la formule de Henderson-Hasselbach considérée sous un nouvel aspect, équivalent bien entendu à la forme [21] :

$$\log K = \log \frac{[\text{sel}]}{[\text{acide}]} - pH. \quad [26]$$

Au moment où les concentrations en sel et en acide sont égales, nous avons : $pH = pK$, ce qui permet de calculer K . En principe, cela se produit quand le volume de baryte versé atteint $3v'/4$.

Nous pouvons aussi, en utilisant la même relation sous la forme [21], calculer $\log K$ pour chaque point figuratif (sauf aberrance flagrante). Si la série des valeurs obtenues offre une constance suffisamment approchée, nous pourrions considérer comme acceptable la moyenne de ces résultats.

Processus expérimental. — Nous avons renoncé, bien qu'il paraisse plus simple, au procédé employé par Shilov et probablement aussi par Kiese et Hastings. Il consisterait ici à prendre une fois pour toutes un volume v d'eau de brome; on y verserait d'abord le volume v_1 de sulfate d'argent, puis l'ensemble serait additionné de baryte par petits volumes successifs.

Nous préférons travailler sur des échantillons identiques, mais distincts et préparés extemporanément, du mélange brome-sel d'argent, additionnés juste avant la mesure, de quantités décroissantes d'eau et de quantités croissantes de baryte, de manière à conserver un volume total constant.

On obtient ainsi des courbes qui mettent en évidence les deux étapes de neutralisation par des inflexions bien accusées; en faisant usage de l'autre technique, la deuxième inflexion devient très imprécise et le pH final est plus bas. En effet, avec l'échantillon unique, l'affusion complète de baryte n'est réalisée qu'au bout d'un temps assez long, nécessaire pour effectuer toutes les lectures. *A priori* il semble douteux que l'hypobromite de baryum formé soit assez stable pour résister à cette attente. Des mesures montrent que dans ces conditions la diminution du pouvoir oxydant vis-à-vis de l'anhydride arsénieux en milieu alcalin est sensible : 10 0/0 en moyenne de la valeur initiale, au bout de 30 à 40 minutes, alors qu'après 5 minutes elle est absolument insignifiante. Il ne semble pas que l'on puisse

Les courbes correspondantes montrent que le premier point d'inflexion se place entre pH 6,20 et pH 6,30, le deuxième entre pH 10,10 et pH 10,40. Nous donnons, à titre d'exemple, celle qui rend compte de l'expérience III.

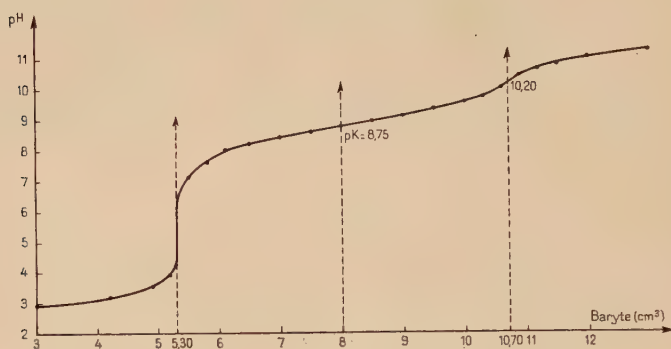


Fig. 8.

La partie médiane de chaque courbe, quasi-rectiligne, se prête à l'application de la formule [21] qui peut, pour plus de commodité, s'écrire :

$$pK = pH + \log \frac{\Lambda - x}{x} \quad [27]$$

La quantité $\frac{\Lambda - x}{x}$ peut s'exprimer aisément sous la forme d'un rapport de volumes de baryte : de la valeur V'' à laquelle on fait correspondre le pK , on titre : $\Lambda = 2V''/3$, volume à partir duquel on fait commencer la neutralisation de $BrOH$, et qui est aussi celui que réclame précisément cette neutralisation. Si, pour un essai déterminé, on verse un volume A' , on peut écrire :

$$x = A' - \Lambda; \quad \text{d'où :} \quad \Lambda - x = 2\Lambda - A'.$$

Le tableau suivant donne pour l'expérience III le détail de ce calcul :

TABLEAU IV. — *Expérience III.*

A	A'	x	$A - x$	$\log \frac{A - x}{x}$	pH	pK
5,35	6,10	0,75	4,60	0,79	7,99	8,78
	6,50	1,15	4,20	0,56	8,21	8,77
	7,00	1,65	3,70	0,35	8,39	8,74
	7,50	2,15	3,20	0,17	8,58	8,75
	8,00	2,65	2,70	0,01	8,77	8,78
	8,50	3,15	2,20	$\overline{1,84}$	8,92	8,76
	9,00	3,65	1,70	$\overline{1,67}$	9,10	8,77
	9,50	4,15	1,20	$\overline{1,46}$	9,35	8,81
	10,00	4,65	0,70	$\overline{1,18}$	9,62	8,80
Moyenne : 8,77						

Les six essais donnent ainsi pour pK les valeurs respectives : 8,89 ; 8,95 ; 8,77 ; 8,82 ; 8,77 ; 8,78. Si nous comparons ces résultats à ceux du tableau III, nous voyons que leur accord est satisfaisant. En retenant pour valeur moyenne $pK = 8,83$, nous aboutissons à :

$$K = 1,5 \cdot 10^{-9} \quad (\text{à } 17^{\circ}5 \text{ environ}).$$

B. — SECONDE MÉTHODE : *Brome et baryte.*

L'emploi du sulfate d'argent, bien qu'il fixe avec précision une des étapes de transformation, ne paraît pas indispensable. Il semble même qu'il occasionne une perte de temps et que l'on puisse gagner en rapidité de manipulation si l'on utilise la baryte seule. Dans ce cas, la rupture de l'équilibre d'hydrolyse et la première neutralisation sont réalisées ensemble selon la réaction :



Puis intervient plus tard la deuxième neutralisation :



Expérimentalement se présentent les deux techniques déjà envisagées :

a) Echantillons séparés pour chaque essai de baryte, ce qui implique autant de prélèvements de brome, espacés dans le temps et par suite exposés à une certaine baisse de titre.

b) Echantillon unique d'eau de brome, avec affusion progressive de l'eau de baryte.

RÉSULTATS. — Les courbes, obtenues par le premier procédé, possèdent les deux points d'inflexion attendus et la conservation du pouvoir oxydant en milieu alcalin est en général satisfaisante si les manipulations sont très rapides; tandis que le second procédé entraîne une dégradation considérable du pouvoir oxydant; de plus la deuxième inflexion s'estompe complètement. Nous avons réalisé cinq expériences résumées dans le tableau suivant. Les notations sont les mêmes qu'au tableau IV : les prises de brome restent de 10 cm^3 .

TABLEAU V. — *Résultats de la deuxième méthode.*

N°	Eau de Br	Eau de baryte					pK
	Titre t	Titre t'	v'	V	V'	V''	
VII	0,0198	0,0217	9,15	4,60	9,40	7,00	8,76
VIII	0,0182	0,0185	9,85	5,05	10,20	7,60	8,73
IX	0,0150	0,0151	10,00	5,05	10,20	7,60	8,75
X	0,0131	0,0154	8,52	4,40	8,90	6,65	8,87
XI	0,0110	0,0107	10,30	5,20	10,70	7,90	8,79

Température : $15^{\circ} 5$

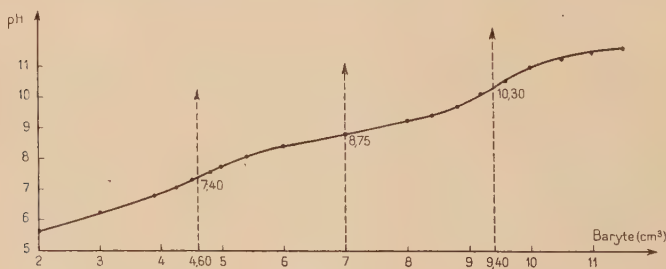


Fig. 9.

Les courbes, dont nous donnons ici un exemple (expérience VII), ont un tracé un peu moins net que lorsque l'on emploie le sulfate d'argent. C'est surtout la première inflexion qui est moins accusée, mais elle se produit régulièrement vers $\text{pH } 7,45$; la deuxième s'observe à peu près pour la même valeur que dans la première méthode.

La formule [27] se prête ici aussi au calcul du pK le long de la partie centrale des courbes. Les notations et la conduite des calculs

restent les mêmes. Les cinq expériences ci-dessus fournissent ainsi les valeurs de pK : 8,78 ; 8,74 ; 8,80 ; 8,88 ; 8,82.

Tout compte fait, nous sommes amené à conserver la valeur moyenne : 8,70, qui donne pour la constante :

$$K = 1,6 \cdot 10^{-9} \quad (\text{à } 15^{\circ}5 \text{ environ}).$$

C. — *Autres procédés.*

Nous avons constaté au paragraphe (A) du présent chapitre que notre dosage par la baryte était en somme celui d'un mélange de deux acides de force différente.

Or il nous est arrivé dans d'autres cas de rencontrer l'acide hypobromeux dissous en quantité dosable, à côté d'autres acides plus forts. Nous avons pensé que la courbe de neutralisation de ces solutions pourrait servir à la détermination du pK de $BrOH$.

PREMIER CAS : *Acide bromique et acide hypobromeux.*

PRINCIPE. — A première vue, l'action directe d'une eau de brome sur l'hydroxyde d'argent semble devoir donner de l'acide hypobromeux selon l'équation :



Or pour avoir une réaction assez énergique et assez accélérée, il faut utiliser des eaux de brome relativement concentrées (0,25 N à 0,35 N) et un excès important d'hydroxyde d'argent. Après disparition du brome, puis filtration, nous obtenons une liqueur limpide dont le pouvoir oxydant en milieu acide dépasse très sensiblement le pouvoir oxydant en milieu alcalin. Nous sommes amené à penser que, dans le milieu réactionnel concentré et peu homogène, certaines molécules de $BrOH$, en présence d'un gros excès d' $AgOH$, peuvent aisément subir une transformation en BrO_3H , que l'on peut écrire ioniquement :



Mais nous savons déjà que l'acide bromique est un acide fort, plus encore que l'acide sulfurique. Il est donc logique d'attendre une courbe de neutralisation intéressante, malgré quelques inconvénients prévisibles :

- 1° Nous ne bénéficions pas ici de l'insolubilité du sel de baryum.
- 2° L'obtention d'une liqueur absolument privée d'argent est difficile et l'on risque, en cherchant à l'éliminer complètement, de tomber au contraire sur un excès de brome. En outre, la présence simultanée des deux acides hypobromeux et bromhydrique à partir du moment

où les ions Br^- ne précipitent plus, entraîne un dégagement de brome :



Nous assistons à la régression de l'équilibre d'hydrolyse.

Toutefois l'excès de brome, quelle que soit son origine, ne doit pas être très gênant, car en présence de la baryte, il doit donner selon la réaction [28] une quantité supplémentaire d'acide hypobromeux qui est tout simplement englobé dans le dosage de celui qui existait déjà.

3° Si nous tolérons au contraire un excès d'argent, il est à prévoir que la consommation de baryte sera diminuée. L'expérience montre qu'il en est bien ainsi, mais que la méthode reste applicable malgré cette présence.

CALCULS THÉORIQUES. — Restons dans l'hypothèse où il n'y a pas un surplus d'ions Ag^+ . Soient v le volume de la prise de mélange, t_2 la normalité de BrO_3H et t'_2 celle de BrOH , calculables d'après les deux pouvoirs oxydants dosés selon nos procédés habituels. Les volumes théoriques respectifs de baryte de normalité t' , requis par les deux neutralisations successives, sont :

$$v_2 = \frac{vt_2}{t'} \quad \text{et} \quad v'_2 = \frac{vt'_2}{t'}.$$

En principe, le volume correspondant au pK de BrOH est la somme :

$$v''_2 = v_2 + 1/2v'_2.$$

RÉSULTATS. — Ici encore, il nous arrive de constater un certain écart entre les volumes calculés et les volumes réellement versés que nous appelons respectivement pour chaque acide V et V' . Le point de la courbe qui correspond expérimentalement au pK de BrOH a pour abscisse :

$$V'' = V + V'/2.$$

D'autre part, il semble ici à peu près indifférent d'employer, soit un échantillon unique, soit des échantillons successifs, car les deux acides, au moment de la prise, coexistent déjà en quantités notables et vraisemblablement voisines d'un état d'équilibre ; si donc des ions BrO^- tendent à se transformer en ions BrO_3^- , cette réaction ne peut être que très lente et de peu d'effet.

Le tableau suivant résume quelques résultats.

TABLEAU VI. — *Mélanges* $\text{BrO}_3\text{H} + \text{BrOH}$. *Résultats*.

N°	Mélange		Eau de baryte							pK
	Titre t_2	Titre t'_2	Titre t'	v_2	v'_2	v''_2	V	V'	V''	
XII	0,0057	0,0287	0,0370	1,54	7,76	5,42	1,65	7,65	5,47	8,78
XIII	0,0059	0,0268	0,0370	1,60	7,30	5,25	1,70	7,80	5,60	8,71
XIV	0,0074	0,0181	0,0278	2,66	6,52	5,92	2,60	6,50	5,85	8,80
XV	0,0074	0,0181	0,0278	2,66	6,52	5,92	2,60	6,65	5,90	8,80
XVI	0,0056	0,0140	0,0278	2,02	5,04	4,59	2,00	5,10	4,55	8,82
XVII	0,0028	0,0110	0,0278	1,05	3,07	3,04	1,05	3,95	3,02	8,80
XVIII	0,0055	0,0063	0,0181	6,85	7,80	10,75	6,90	7,90	10,85	8,81
Température : 21°										

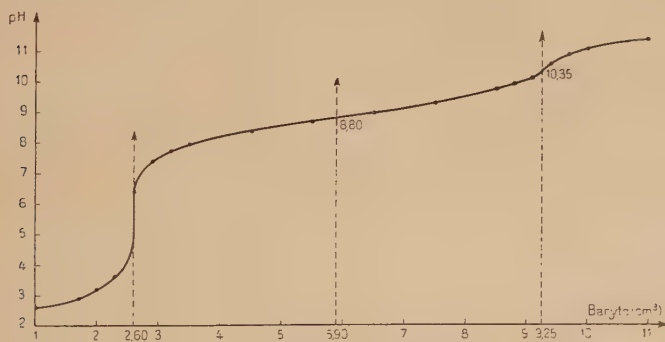


Fig. 10.

Les courbes, dont nous donnons un exemple (expérience XV), présentent une première inflexion très marquée pour un pH en général un peu inférieur à 6; l'autre, de pH 10,15 à pH 10,35 à peu près comme précédemment. Nous avons vérifié que la formule de Henderson continue à s'appliquer. Elle nous fournit les résultats suivants pour nos sept essais, respectivement : 8,80; 8,71; 8,78; 8,83; 8,82; 8,84; 8,83.

La concordance de toutes ces valeurs est bonne. Nous gardons pK 8,80 et pour la constante :

$$K = 1,6 \cdot 10^{-9} \quad (\text{à } 21^\circ \text{ environ}).$$

SECOND CAS : *Acide acétique et acide hypobromeux.*

PRINCIPE. — D'après l'équation de rupture [3], un mélange



renferme, aussitôt après sa préparation, un mélange équimoléculaire d'acides acétique et hypobromeux : $a\text{CH}_3\text{COOH} + a\text{BrOH}$. En outre, il ne subsiste plus *en principe* de sel d'argent dissous. L'évolution d'une telle solution étant très lente, sa composition doit rester pratiquement constante pendant un temps suffisant pour en effectuer le dosage potentiométrique par la baryte, comme nous l'avons fait dans les cas précédents.

En fait, en raison de légères erreurs difficilement évitables commises dans la confection du mélange, il peut ne pas y avoir égalité absolue entre les molarités du brome et du sel d'argent. Pour les raisons invoquées à propos du procédé précédent, aucun inconvénient sérieux n'en résulte. Mais le processus par prises séparées est ici préférable, car, dès que nous apportons de la baryte, nous sommes exposé à voir s'accélérer l'évolution de l'hypobromite de baryum vers le bromate. Les essais sur échantillon unique ont en effet donné des mécomptes.

Calculs théoriques. — Le principe de ces calculs est le même que précédemment, mais du fait même de la teneur imposée aux mélanges on doit avoir égalité des titres t_2 de l'acide acétique, et t'_2 de l'acide hypobromeux. Par suite, les volumes d'eau de baryte de normalité t' correspondant aux deux neutralisations sont théoriquement égaux ; pour une prise de volume v , on doit avoir :

$$v_2 = v'_2 = \frac{v t_2}{t'} = \frac{v t'_2}{t'} \quad \text{et} \quad v''_2 = 3v_2/2.$$

RÉSULTATS. — Expérimentalement, au lieu de v_2 et v'_2 , nous devons employer les volumes V et V' qui peuvent en différer un peu, et le volume à verser pour arriver au pK de BrOH est en réalité :

$$V'' = V + V'/2.$$

Le tableau VII résume, pour des prises uniformes de 10 cm^3 , et dans la forme déjà vue, cinq expériences.

TABLEAU VII. — *Mélanges* $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{BrOH}$. *Résultats*.

N°	Mélange	Eau de baryte						pK
		Titre $t_2 = t_2'$	Titre t	$v_2 = v_2'$	v_2''	V	V'	V''
XIX	0,0181	0,0222	8,20	12,30	8,30	8,10	12,35	8,90
XX	0,0150	0,0222	6,75	10,14	6,90	6,40	10,10	8,72
XXI	0,0133	0,0222	6,00	9,00	6,20	5,80	9,10	8,77
XXII	0,0103	0,0108	9,53	14,30	9,60	9,70	14,45	8,89
XXIII	0,0083	0,0108	7,65	11,50	7,70	7,80	11,60	8,83

Température : 18°5

Les courbes présentent bien les inflexions attendues, pour des valeurs de pH analogues à celles que nous avons jusqu'à présent trouvées. Nous en donnons un exemple (expérience XXI).

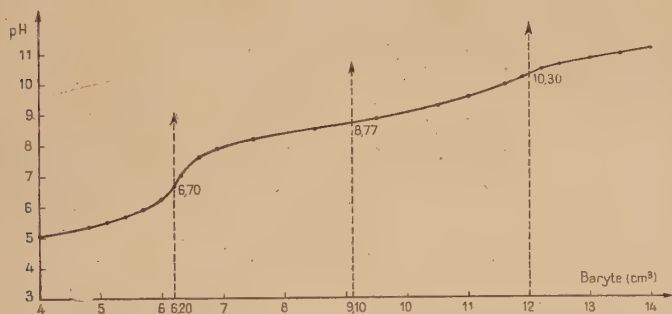


Fig. 11.

Les calculs fondés sur la formule de Henderson nous fournissent les chiffres suivants : 8,92 ; 8,72 ; 8,79 ; 8,86 ; 8,83. Nous aboutissons à la valeur moyenne : $pK = 8,82$. D'où :

$$K = 1,5 \cdot 10^{-9} \quad (\text{à } 18^{\circ}5 \text{ environ}).$$

D. — DISCUSSION

Par quatre voies différentes, nous obtenons quatre valeurs très voisines pour le pK de l'acide hypobromeux.

Les deux derniers procédés pourraient être l'objet de certaines criti-

ques. Pour y parer, nous avons vérifié, selon la méthode déjà publiée (7), que les mélanges d'acide bromique et hypobromeux ne renfermaient pas d'acide bromeux. Il en est de même des mélanges acétiques qui en outre se montrent exempts même d'acide bromique. Les résultats fournis par ces deux procédés cadrent d'ailleurs assez bien avec ceux des deux précédentes méthodes pour que nous les considérions comme de bonnes confirmations.

D'une façon générale, les imprécisions sur la détermination du pK de BrOH peuvent provenir de trois causes :

- 1° Erreurs sur le titre des réactifs mis en œuvre.
- 2° Erreurs sur les quantités employées.
- 3° Erreurs provenant du pH mètre.

Les deux premières sortes d'erreurs affectent en somme l'abscisse du point figuratif; la troisième influe sur l'ordonnée. A ce titre, rappelons que nous avons signalé plus haut les qualités et les défauts de nos appareils. Nous pensons, tout compte fait, pouvoir leur faire largement confiance dans la limite d'une imprécision possible de 0,05 unité pH .

Dans nos graphiques, deux échelles d'abscisses ont été utilisées, selon le développement des courbes dans le sens horizontal : soit 2 cm., soit 1 cm. pour 1 cm³ d'eau de baryte. L'influence des erreurs dues aux concentrations des réactifs est minimisée par l'adoption des volumes expérimentaux, et non de volumes théoriques, et par le fait que ces chiffres ne servent qu'à des encadrements graphiques, sans entrer dans des calculs. La plus grande difficulté est la localisation des points d'inflexion sur le tracé. Dans la partie bien tamponnée de nos courbes, où nous trouvons le pK , la pente correspond à une variation de 2 à 4 dixièmes de pH pour une différence de volume de 1 cm³ de solution barytique. Les causes précédentes nous ont paru occasionner une erreur maximum de $\pm 0,2$ cm³ sur l'abscisse du point adopté. L'incertitude, en ce qui concerne l'ordonnée, serait donc au plus de $\pm 0,4 \times 0,2 = \pm 0,08$ unité pH .

Or les limites extrêmes consignées dans nos tableaux d'expériences sont 8,71 et 8,90 (en exceptant une valeur 8,95 rencontrée une seule fois). Il nous semble que la moyenne calculée 8,80 s'insère convenablement dans l'intervalle expérimental constaté et s'accorde suffisamment avec la précision calculée. Nous proposons donc de conserver les nombres suivants :

$$\begin{aligned} pK &= 8,8 \pm 0,1 \\ K &= (1,6 \pm 0,4) \cdot 10^{-9} \end{aligned}$$

dans un intervalle de température allant de 15° à 22°.

Soulignons surtout que nous obtenons l'exposant — 9, et que le coefficient de cette puissance de 10 est voisin de ceux qu'ont trouvés la plupart des chercheurs qui nous ont précédé.

E. — CONCLUSION

TABLEAU VIII. — *Récapitulation des déterminations récentes.*

Année	Auteurs	pK	K. 10 ⁹	Tempér.
1934	Shilov et Gladchikowa . . .		2,06	10°
1934	A. et R. Skrabal		0,02	25°
1939	Kiese et Hastings	9,0 ± 0,06	1,0	5°
1950	Farkas et Lewin	8,70	2	(?)
1951	Sourisseau	8,8 ± 0,1	1,6 ± 0,4	19° ± 3°

La concordance de quatre résultats sur cinq paraît mettre hors de cause celui de Skrabal, rendu douteux *a priori* par le peu de clarté de la méthode suivie.

Nous avons déjà exprimé nos appréhensions sur la stabilité de l'acide hypobromeux préparé par Shilov ou par Kiese et Hastings. La valeur donnée par Shilov, $2,06 \cdot 10^{-9}$, est une moyenne, ce qui explique ses deux décimales; mais il eût été souhaitable de les voir discuter.

La présentation de Kiese et Hastings est plus satisfaisante. Ils admettent une précision supérieure à la nôtre, mais vraisemblable, et en tout cas bien explicitée : $9,0 \pm 0,06$. La différence avec d'autres résultats peut fort bien, répétons-le, ne provenir que de la température nettement basse de leurs expériences : 5°, alors que les autres déterminations restent dans les environs de 20°, sauf peut-être celles de Farkas et Lewin, pour lesquelles aucune indication de température n'est fournie.

Mais il convient de reconnaître que ce dernier travail a été effectué avec un soin méticuleux, mis au service d'un procédé original et justifié. On peut cependant lui reprocher une certaine complication expérimentale et accuser la mesure de la constante de n'être que relative. Enfin le degré de précision n'est ni indiqué, ni discuté.

Malgré ces critiques, nous nous plaisons à constater que, si l'on excepte Skrabal, les résultats de nos prédécesseurs et les nôtres forment un ensemble cohérent et qu'ils trouvent dans cette discussion une sérieuse confirmation mutuelle.

Nous pensons pouvoir estimer que désormais la question de la force de l'acide hypobromeux est définitivement tranchée.

TROISIÈME PARTIE

ÉTUDE CINÉTIQUE DE L'ÉVOLUTION
DE L'ACIDE HYPOBROMEUX

HISTORIQUE

L'instabilité de l'acide hypobromeux étant facile à remarquer, de bonne heure le problème de son évolution a attiré l'attention ; longtemps cette étude s'est bornée non pas à l'acide lui-même, mais aux hypobromites alcalins en milieu basique. Dans une de ses publications, Skrabal (47) résume l'histoire des premiers travaux d'ensemble sur les trois acides ClOH, BrOH, IOH.

Il y a une cinquantaine d'années, Foerster, avec la collaboration de Jorre (48 et 49), traduit la transformation des dérivés oxygénés du chlore par la réaction :



étendue plus tard à tous les halogènes ; et il assigne à ce phénomène la loi cinétique qu'exprime l'équation déjà rencontrée :

$$-\frac{d[\text{OX}^-]}{dt} = k[\text{HOX}]^2[\text{OX}^-]. \quad [19]$$

L'extension au brome est due principalement à Kretzschmar (50) et à Bray et Connolly (51 et 52). A la même époque que ces derniers (1911), Skrabal qui a déjà publié quelques travaux (31 et 47) sur ce sujet, applique sans hésiter les relations de Foerster à l'iode (53) et y revient en 1915 (54). A partir de 1926, se dégage des articles de Skrabal une doctrine de la question, malheureusement bien compliquée. Il cherche à faire entrer en ligne de compte *tous les corps* qui existent ou peuvent exister dans les solutions étudiées, et entre ces corps il écrit de multiples équations de réactions, parmi lesquelles il distingue des « bruttoreactionen », présentant une importance particulière.

En Amérique, paraissent à partir de 1933 d'autres publications qui ne sont pas sans critiquer Skrabal. Liebhafsky et Makower (56), après avoir admis l'application au brome de l'équation [32], constatent la grande complexité à laquelle ils se heurtent et finalement se montrent très réticents. En 1934, concurremment avec Jones et Baekström (57), ils reviennent sur la question (58), sans conclure de façon

précise. L'année suivante, Prutton et Marron (59), font preuve d'une égale prudence : ils pensent avoir observé que l'ordre de réaction *dépend du pH*, et qu'il peut être 2 ou 3, mais ils paraissent se méfier beaucoup des données numériques qu'ils empruntent à d'autres auteurs et n'osent prendre une position nettement affirmée.

Cependant Skrabal, manifestant au contraire une grande assurance, multiplie les publications. En 1934, il donne (60) le schéma des calculs découlant de ses « bruttoreactionen ». Deux ans après, il parle d'un « échange de lois » (61), rejoignant ainsi Liebhafsky et Makower qui doutaient de l'unicité du phénomène. Cette opinion se précise en 1937 dans un travail où il envisage (62) l'existence de « deux actes » dans la réaction, point de vue développé dans plusieurs articles parus ensuite (35, 63, 64). En 1942 un dernier article déjà cité (37) fait une sorte de synthèse de ces recherches. La conclusion de Skrabal est qu'il existe une seule loi cinétique pour rendre compte de la totalité du phénomène; la traduction en est une expression mathématique dont les termes, suivant le degré d'évolution du mélange réactionnel, ont une importance relative changeante, ce qui permet, selon le cas, de négliger tantôt certains, tantôt d'autres. Il semble apparaître ainsi des lois successives, correspondant à des étapes de réaction, le passage de l'une à l'autre se faisant toutefois de façon continue.

Pour faire le point de ce demi-siècle de recherches, nous nous permettrons de porter le jugement suivant :

1° Selon les auteurs, les conclusions manquent, soit de netteté, soit de simplicité.

2° Toutes ces études de cinétique portent sur des solutions *alcalines*. Aucune ne semble avoir voulu essayer un milieu acide, alors que, selon notre propre technique, l'élimination possible des ions X⁻ par des ions Ag⁺ serait de nature à simplifier très sensiblement le problème.

3° Il ne semble pas que les différents chercheurs aient travaillé dans l'esprit des conceptions les plus modernes du mécanisme de la réaction chimique.

La voie avait pourtant été ouverte par Van't Hoff (65) dès 1898 ; mais il faut attendre trente ans pour que paraissent les ouvrages des Américains Tolmann (66) et Kassel (67), de l'Anglais Hinshelwood (68), du Russe Semenoff (69).

En France, c'est sans doute Letort qui a le plus contribué à répandre ces idées nouvelles. Voici, résumé d'après l'un de ses ouvrages (9), l'essentiel de la question.

La définition primitive de l'ordre d'une réaction est due à Van't Hoff et date de 1884. Considérant une réaction dont l'équation stœchiométrique est :



et la vitesse :

$$v = - \frac{d[A]}{dt} = K[A]^m[B]^n \dots$$

il avait défini l'ordre comme étant la somme : $m + n + \dots$, qui est en principe un nombre entier.

Cette règle, malgré son mérite, s'est révélée insuffisante. Désormais, on écrit :

$$v = - \frac{d[A]}{dt} = K[A]^p[B]^q \dots$$

L'ordre, dans le sens nouveau du terme, est égal à : $p + q + \dots$.

Il importe de remarquer que ces exposants ne sont ni égaux aux coefficients m, n, \dots , ni forcément en relation simple avec eux ; que l'ordre obtenu *résulte de mesures expérimentales*, sans que p, q, \dots soient explicitement connus un par un ; qu'il peut enfin être aussi bien fractionnaire qu'entier.

La *molécularité*, qui rappelle l'ordre vu sous son ancien aspect, représente le nombre de molécules qui entrent dans le mécanisme de la réaction. Sa valeur risque donc d'être assez subjective et de dépendre d'hypothèses formées pour expliquer les phénomènes, alors que l'ordre s'impose par la puissance du *fait expérimental pur*.

Letort a apporté à ce sujet une très importante contribution et aussi une heureuse critique (70 à 73). Comme ceux de Hinshelwood, ses travaux concernent surtout les réactions en milieu gazeux. Trop peu de chercheurs ont suivi ses traces et la littérature reste donc relativement pauvre dans le domaine de la cinétique chimique, même en ce qui se rapporte aux réactions dans les gaz.

Quant au milieu liquide, il a été encore plus négligé. Les références que nous avons pu réunir se bornent, ou peu s'en faut, aux publications de Mlle Josien (10 à 15) sur la cinétique de transformation de l'acide hypoiodéux en acide iodique dans les liqueurs argentiques d'iode. milieu, notons-le bien, *acide*.

Il nous a paru intéressant de faire porter une étude analogue sur les mélanges bromo-argentiques.

CHAPITRE VI

APPLICATION AUX MÉLANGES BROMO-ARGENTIQUES DE LA THÉORIE MODERNE DES RÉACTIONS A ORDRE DOUBLE

A. — DÉFINITION DES RÉACTIONS A ORDRE DOUBLE

Voulant appliquer les principes que nous venons de rappeler à la décomposition de l'acide hypobromeux, nous nous trouvons dans le cas particulier de la transformation d'un seul corps, déjà rencontré

par Letort (Pyrolyse de l'acétaldéhyde) et par Mlle Josien (Evolution de IOH). Il intervient ici la notion d'*ordre double* : *ordre en fonction du temps* et *ordre à l'origine*.

Le corps envisagé présente au début de la réaction ($t=0$) une concentration initiale c_0 . Des observations successives permettent de suivre la décroissance dans le temps de la concentration variable c . Supposons qu'à tout instant, on puisse donner à la vitesse de réaction la forme :

$$V = kc^n \quad [33]$$

k étant la constante correspondant à l'expérience en cours pour la température à laquelle elle a lieu. Si nous constatons que l'exposant n reste bien fixe, sa valeur est celle de l'ordre, appelé par Letort : *ordre en fonction du temps*.

Il est fort possible qu'au bout d'un certain délai, les conditions d'évolution ne soient plus les mêmes qu'à l'origine, ne serait-ce que du fait des produits de la réaction, susceptibles d'influencer le processus primitif. Si V_0 est la vitesse initiale, nous pouvons écrire :

$$V_0 = k_0 c_0^{n_0} \quad [34]$$

Comparons les vitesses initiales de plusieurs essais effectués à la même température. Il se peut que nous trouvions une valeur constante pour le coefficient k_0 , qui s'appelle alors la *constante à l'origine* (remarquons bien qu'elle ne se définit et ne s'applique que sur un *ensemble* d'expériences), et aussi une valeur fixe pour l'exposant n_0 , dit *ordre à l'origine* ou encore *ordre vrai*. Il peut être égal à n , et dans ce cas on a affaire à une *réaction à ordre unique* ; si au contraire n_0 et n sont différents, on a une *réaction à ordre double*.

Letort (72) et Mlle Josien (13) ont établi de deux façons différentes que, en résumé, les réactions à ordre double obéissent à une loi cinétique générale traduite par la relation :

$$V = k_0 c_0^{(n_0-n)} c^n. \quad [35]$$

B. — DÉTERMINATION DES ORDRES

Prenons d'après l'équation [33] le logarithme de la vitesse :

$$\log V = \log k + n \log c$$

ou :

$$\log V = n \log c + C^te. \quad [36]$$

Si une représentation graphique, réalisée en portant en abscisses $\log c$, et en ordonnées $\log V$, nous donne une droite, le *coefficient angulaire mesuré est égal à l'ordre n lui-même*.

Sur un nouveau système d'axes portons à présent en abscisses les valeurs (calculées) de $\log c_0$ et en ordonnées celles de $\log V_0$, extrapolées pour $c = c_0$ sur les droites précédentes. Si nous obtenons encore une droite, celle-ci représente, d'après la relation [34], la fonction :

$$\log V_0 = n_0 \log c_0 + C^{te} \quad [37]$$

et son *coefficient angulaire* fournit, d'une manière analogue, la *valeur de l'ordre à l'origine*.

L'on peut objecter que c'est là un procédé mathématique plutôt qu'une méthode physico-chimique. Letort lui-même reconnaît⁽¹⁾ que, dans ses propres expériences, il lui arrive d'accepter « une formule empirique », comme « la loi formelle la plus commode ». Il n'en est pas moins vrai qu'il est parvenu à vaincre par un détour mathématique la difficulté que présente, à cause de sa grande vitesse initiale, l'étude directe d'une réaction dans sa période de démarrage.

C. — MODALITÉS D'APPLICATION A BrOH

La concentration en acide hypobromeux est connue dans nos mélanges par la mesure du pouvoir oxydant vis-à-vis de l'anhydride arsénieux en milieu alcalin, qui est le fait de BrOH seul ; car BrO_2H ne se forme pas si la concentration en sel d'argent est suffisante (7). Pratiquement, en prenant au moins $b/a = 4$, nous assurons largement cette garantie.

Pour chaque expérience, une courbe traduit la variation en fonction du temps de ce pouvoir oxydant, exprimé en pourcentage du pouvoir oxydant initial ; il revient au même de dire que l'on porte en ordonnées les valeurs du rapport c/c_0 , c_0 étant égal au coefficient a qui figure dans la formule du mélange. Dans l'équation [36], on peut ainsi introduire l'évaluation de c en pourcentage de sa valeur initiale, au lieu d'employer une unité classique : molécules par litre. La seule conséquence est une modification de la constante d'intégration qui figure dans cette équation. L'avantage est que des courbes correspondant à des concentrations c_0 différentes sont ainsi rendues comparables.

Quant à V , nous en établissons une expression qui découle de la représentation graphique elle-même. Par définition :

$$V = - \frac{dc}{dt} \quad (\text{l'unité de temps choisie ici est l'heure}).$$

Or, si nous mesurons en chaque point figuratif l'angle v que fait

(¹) *Thèse*, 44.

avec l'horizontale la tangente à la courbe, nous aurons, également par définition :

$$\operatorname{tg} v = - \frac{d\left(\frac{c}{c_0}\right)}{dt} = - \frac{1}{c_0} \cdot \frac{dc}{dt} = \frac{1}{c_0} \cdot V.$$

D'où :

$$V = c_0 \operatorname{tg} v \quad [38]$$

et :

$$\log V = \log \operatorname{tg} v + \log c_0. \quad [39]$$

En définitive, l'équation [36] devient :

$$\log \operatorname{tg} v = n \log \left(\frac{c}{c_0}\right) + C^{te}. \quad [40]$$

Cette dernière transformation n'a eu d'autre effet, une fois encore, que de modifier à nouveau la constante d'addition, sans changer le coefficient angulaire qui représente l'ordre en fonction du temps.

Pour trouver l'ordre à l'origine n_0 , ces échelles ne conviennent plus, car il faut réaliser plusieurs expériences à des concentrations initiales différentes ; avec les notations précédentes, la valeur de c_0 serait fixée uniformément à 100 o/o, c'est-à-dire à 1. En outre nous devons faire intervenir la vitesse de réaction elle-même et non une quantité $\operatorname{tg} v$ qui lui est seulement proportionnelle. En nous plaçant dans les conditions initiales, nous pouvons écrire l'équation [38] :

$$V_0 = c_0 \operatorname{tg} v_0. \quad [41]$$

D'où :

$$\log V_0 = \log \operatorname{tg} v_0 + \log c_0. \quad [42]$$

Les graphiques linéaires établis pour chacune des expériences d'une même série nous donnent les valeurs de $\log \operatorname{tg} v_0$ par extrapolation sur chaque droite pour $\log \left(\frac{c}{c_0}\right) = 0$. On peut ainsi calculer $\log V_0$ et construire, comme nous l'avons indiqué, la droite de coefficient angulaire égal à n_0 , ordre à l'origine, à condition bien entendu que l'alignement de points figuratifs soit acceptable.

Nous allons voir que ces modalités d'investigation se prêtent particulièrement bien à l'étude du comportement de l'acide hypobromeux. La lenteur de son évolution nous impose un étalement de nos observations sur un temps assez long, plusieurs jours, voire une semaine ; mais en contre-partie, cette lenteur va nous permettre d'étudier expérimentalement les conditions initiales d'une façon bien plus directe que n'ont pu le faire nos prédécesseurs.

quatre mélanges, mais seules ont été détaillées les mesures relatives au premier mélange.

Nous voyons que l'ordre en fonction du temps, lu sur les graphiques, se maintient à des valeurs pratiquement égales à 2. Comme la concentration initiale est la même, il n'y a pas lieu d'envisager ici une détermination d'ordre à l'origine, retenons seulement d'ores et déjà que la valeur de b n'influe pas sur l'ordre; c'est donc la constante de vitesse qui doit dépendre de b .

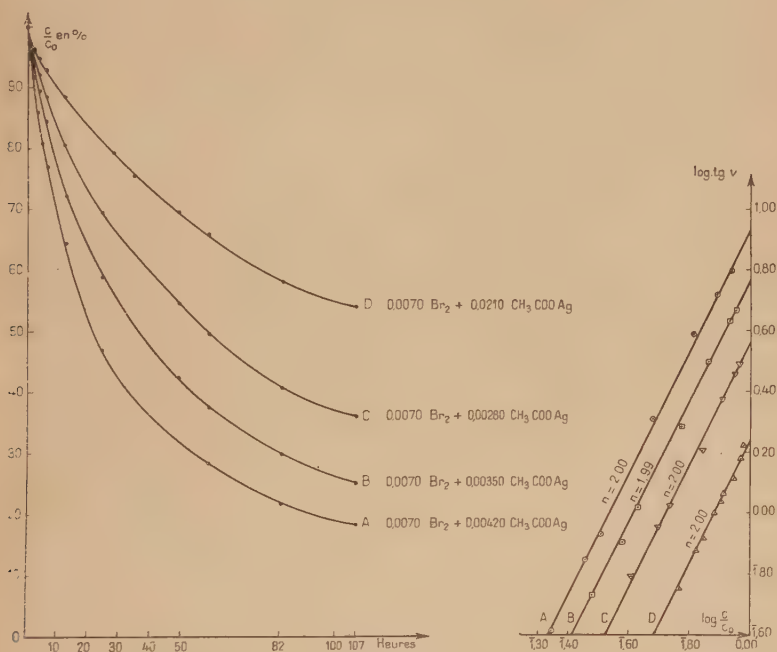


Fig. 12. — Ordre en fonction du temps.

B. — ÉTUDE CINÉTIQUE GÉNÉRALE

D'autres expériences portent sur des séries établies de manière à faire varier a et b , tout en essayant de conserver au rapport b/a la même ordre de grandeur. Chaque série comporte de 5 à 10 mélanges. Dans l'ensemble, les valeurs de a s'échelonnent de 0,0050 à 0,0125, celles de b/a varient selon la série de 4,00 à 6,50.

Les mesures de n sont conduites comme il a été indiqué au tableau IX. Tous les résultats s'encadrent entre les valeurs extrê-

mes 1,98 et 2,10, ce qui permet de retenir pour l'ordre en fonction du temps : $n = 2$.

D'autre part, avec les données obtenues on peut construire, relativement à chaque série, les droites destinées à la détermination de l'ordre à l'origine. Pour une de nos séries, le tableau suivant résume ce travail, concrétisé par la figure 13.

TABLEAU X. — Série à ordre double.

N°	a	b	b/a	n	$\log c_0$	$\log \lg v_0$ extrapolé	$\log V_0$
A	0,00700	0,0420	6,00	2,00	3,845	0,930	2,775
B	660	399	6,05	1,99	820	865	685
C	620	378	6,10	1,99	792	800	592
D	565	357	6,30	1,98	752	730	482
E	536	336	6,25	1,98	729	655	384

Température : $19^\circ \pm 3^\circ$

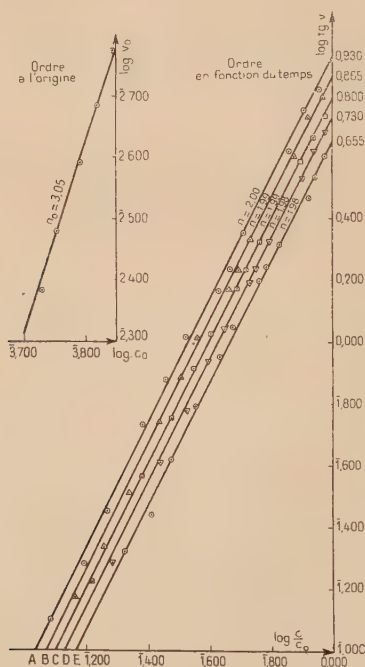


Fig. 13.

La pente trouvée graphiquement varie de 3,05 à 3,20. Nous admettons que l'on peut conserver pour l'ordre à l'origine : $n_0 = 3$. L'écart avec les valeurs expérimentales extrêmes est compatible avec la précision que le procédé peut laisser espérer.

C. — MESURE DIRECTE DE L'ORDRE AU VOISINAGE DE L'ORIGINE

En raison de l'extrême lenteur de réaction que nous avons constatée, nous avons pensé qu'une étude cinétique plus détaillée pourrait nous permettre de rendre tangible l'existence des deux ordres. En multipliant les prises d'essai, nous établissons pour quelques mélanges des courbes limitées aux premières heures de nos expériences ; un espace de temps d'une dizaine d'heures à partir du début pouvant être considéré, dans la transformation de l'acide hypobromeux, comme une « période initiale ».

Il semble bien que nous réussissions de cette manière à déterminer directement l'ordre à l'origine, car les valeurs obtenues pour n vont de 2,93 à 2,96, donc rejoignent la valeur $n_0 = 3$, fournie par la méthode d'extrapolation. Si donc nous envisageons une possibilité de passage d'un ordre à l'autre, nous rejoignons par une voie nouvelle Skrabal, ou encore Liebhafsky et Makower. Leurs conceptions, bien que manquant, soit de clarté, soit d'assurance, possèdent cependant une part de justesse.

TABLEAU XI. — *Ordres en fonction du temps.*

Désignation	Temps	$\frac{c}{c_0}$ en o/o	$\log \frac{c}{c_0}$	v en grades	$\log \lg v$	Ordre
Mélange B $a = 0,01160$ $b = 0,0528$ $b/a = 4,55$	1 h.	91	1,959	83,5	0,576	$n' = 2,98$
	2 h.	83,5	922	78	444	
	3 h.	77,5	889	74	364	
	4 h.	72	857	70	293	
	5 h.	67,5	829	64	197	
	6 h.	64	806	58,5	117	
	8 h.	57,5	760	51,5	020	
Température $16^\circ \pm 1^\circ$	10 h.	52,5	720	44,5	1,025	$n = 2,00$
	12 h.	49	690	40	861	
	24 h.	34	531	21	534	
	30 h.	29,5	470	16,5	423	
	35 h.	27	431	13,5	333	
	49 h.	21,5	332	8,5	128	
	54 h. 30	20	301	7,5	073	
	59 h.	19				

Pour contrôler le bien-fondé de cette hypothèse, nous soumettons une même série à une double épreuve : prises très rapprochées pendant quelques heures, puis espacées par la suite, de façon à déterminer n puis n_0 sur l'une et l'autre période. Voici pour une série un aperçu des résultats : le tableau XI présente à titre d'exemple l'étude d'un seul mélange, entièrement détaillée ; le tableau XII groupe au contraire l'ensemble de la série, en vue de préciser l'ordre à l'origine.

TABLEAU XII. — *Comparaison des ordres.*

N°	a	b	b/a	Ordres en fonction du temps		Ordres à l'origine calculés par extrapolation				
				n	n'	$\log c_0$	$\log \text{tg } v_0$	$\log V_0$	$\log \text{tg } v'_0$	$\log V'_0$
A.	0,01250	0,0550	4,40	2,05	3,00	2,097	0,570	2,667	0,755	2,852
B	1160	528	4,55	2,00	2,98	065	480	545	695	760
C	1130	506	4,48	2,04	2,98	053	450	503	655	708
D	1090	484	4,44	2,02	3,00	038	390	428	595	628
E	1050	462	4,40	2,03	3,00	022	370	392	560	582
F	0955	440	4,61	2,06	3,03	3,980	330	310	480	460
Température : $16^\circ \pm 1^\circ$						$n_0 = 3,02$		$n'_0 = 3,16$		

L'ordre en fonction du temps révélé par les dosages des 6 ou 8 premières heures est en réalité l'ordre à l'origine directement mesuré pendant le début de la réaction. Les pentes observées sont voisines de la valeur $n' = 3$. Nous appelons cet ordre n' pour le distinguer de l'ordre analogue n établi sur la suite des expériences ; nous avons limité celles-ci à 59 heures, durée qui suffit à nous faire retrouver la valeur 2, réservée ici à la deuxième partie de la réaction.

Les graphiques par logarithmes se composent donc chacun de deux segments de droite ; notons que les points figuratifs voisins de l'intersection se placent à l'intérieur de l'angle formé, ce qui répond à une continuité physique intéressante à constater.

Moyennant extrapolations, nous déterminons l'ordre à l'origine d'après chacune des deux parties des graphiques. Les segments de pente 2 nous conduisent à $n_0 = 3,02$; tandis qu'avec ceux de pente 3 nous obtenons $n'_0 = 3,16$. L'ensemble de ces résultats est

donc cohérent et la théorie de Letort s'en trouve confirmée par l'expérience.

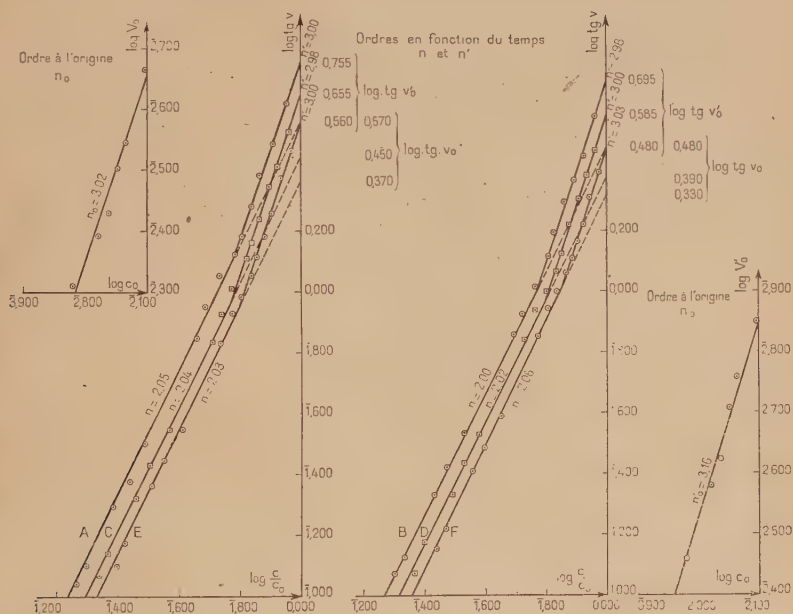


Fig. 14.

D. — CALCUL DES CONSTANTES DE VITESSE

Connaissant désormais les valeurs n et n_0 qui s'appliquent à nos réactions, nous pouvons les introduire dans les expressions où figurent ces lettres.

1° **Cas des réactions à ordre double** : $n = 2$; $n_0 = 3$. — a) *Calcul de k* . — Reprenons les formules de la vitesse :

$$V = kc^n \quad [33] \quad \text{et} \quad V = c_0 \operatorname{tg} v. \quad [38]$$

Ayant trouvé $n = 2$, nous pouvons écrire en égalant les deux valeurs :

$$kc^2 = c_0 \operatorname{tg} v$$

d'où :

$$k = \frac{c_0 \operatorname{tg} v}{c^2} = \frac{1}{c_0} \left(\frac{c_0}{c} \right)^2 \operatorname{tg} v.$$

Le rapport $\frac{c}{c_0}$ est ainsi introduit par un léger artifice de calcul. Mais cette équation est théorique. D'autre part, nous devons choisir un système d'unités bien déterminé et invariable, qui sera ici :

Concentrations en *molécules par litre*.

Vitesses en *molécules par litre, par heure*.

Or, sur nos graphiques, établis pour des raisons matérielles avec des échelles diverses, la longueur qui sur l'axe des abscisses représente 1 heure correspond sur l'axe des ordonnées à une fraction f de la concentration initiale. Le calcul de $\lg v$ est donc fait avec une unité différente de celle que la logique nous fait adopter. Pour rester en parfaite cohérence, nous devons remplacer k par la constante véritable :

$$K = fk = \frac{f}{c_0} \left(\frac{c_0}{c} \right)^2 \lg v.$$

En prenant les logarithmes, nous avons :

$$\log K = \log \lg v - 2 \log \frac{c}{c_0} + \log f - \log c_0. \quad [43]$$

Pour chaque courbe, la quantité $\log f - \log c_0$ est une constante.

b) *Calcul de k_0* . — Nous avons vu que la vitesse initiale s'exprime elle aussi de deux façons différentes :

$$V_0 = k_0 c_0^{n_0} \quad [34]$$

et :

$$V_0 = c_0 \lg v_0. \quad [41]$$

Ce qui nous donne, puisque $n_0 = 3$:

$$k_0 c_0^3 = c_0 \lg v_0.$$

D'après la remarque précédente, nous avons dans le système d'unités choisi :

$$K_0 = fk_0 = \frac{f}{c_0^2} \lg v_0$$

et :

$$\log K_0 = \log \lg v_0 - 2 \log c_0 + \log f. \quad [44]$$

c) *Relation entre k et k_0 , ou K et K_0* . — L'équation cinétique générale [35] devient, pour $n = 2$ et $n_0 = 3$:

$$V = k_0 c_0 c^2$$

d'où l'on tire en identifiant avec $V = kc^2$:

$$k = k_0 c_0 \quad \text{et automatiquement} \quad K = K_0 c_0 \quad [45]$$

En logarithmes, nous avons en définitive :

$$\log K = \log K_0 + \log c_0$$

ou bien :

$$\log K_0 = \log K - \log c_0. \quad [46]$$

Nous procédons aux calculs suivants :

1° *Valeur des constantes K* : Pour chaque mélange d'une série déterminée, d'après la relation [43], nous cherchons à dégager une valeur moyenne de $\log K$ entre les 10 ou 12 observations successives réalisées ; voici un exemple qui permet de constater, compte tenu de

TABLEAU XIII. — Calcul de K ($b/a \neq 4,65$; $f = 0,005$).

N°	$a = c_0$	$\log f - \log c_0$	$\log \operatorname{tg} v$ $- 2 \log \frac{c}{c_0}$	$\log K$	K	$\frac{K}{c_0}$
I	0,01030	1,687	1,023	0,710	5,12	497
II	0970	713	0,964	677	4,75	490
III	930	732	913	645	4,41	475
IV	865	763	835	598	3,96	459
V	815	789	770	559	3,62	445
VI	755	822	694	516	3,28	435
VII	675	871	614	485	3,05	452
VIII	610	914	542	456	2,86	470

Température : $18^\circ \pm 2^\circ$

la précision que la méthode comporte, que $\frac{K}{c_0}$ est à peu près constant, donc que la relation [45] est assez bien vérifiée.

2° *Valeur moyenne de K_0* . — Nous l'obtenons, d'une part d'après la relation [44], d'autre part en la déduisant de K au moyen de la formule [46]. Les calculs effectués pour chaque mélange donnent à l'intérieur de chaque série des valeurs assez cohérentes pour pouvoir en dégager des moyennes, et quand on compare les résultats fournis par les deux méthodes, les divergences sont le plus souvent de l'ordre de 1 à 2 0/0 seulement, par exemple : 467 et 473 ; 833 et 843. Le plus gros écart observé n'a atteint que 9 0/0 : 715 et 652.

Les différences constatées d'une série à l'autre paraissent dépendre à la fois du rapport b/a et de la température. Il existe cependant entre les deux méthodes un accord assez bon pour justifier l'extrapolation qui, selon la méthode de Letort, nous fournit $\operatorname{tg} v_0$.

2° *Cas des réactions à ordre unique* : $n' = n_0 = 3$. — Ce cas correspond aux portions de pente 3 des graphiques linéaires. Pour cette partie des réactions, nous désignons les constantes par k' et K' ; k'_0 et K'_0 .

Les notations c , c_0 , v et V peuvent être conservées, tandis que les grandeurs extrapolées deviennent v'_0 et V'_0 . Pour la deuxième partie de l'expérience où l'ordre redevient double, nous pouvons reprendre les notations antérieures.

a) *Calcul de k'* . — Les équations [33] et [38] adaptées au cas actuel donnent :

$$k'c^3 = c_0 \operatorname{tg} v.$$

D'où :

$$k' = \frac{c_0 \operatorname{tg} v'}{c^3} = \frac{1}{c_0^2} \left(\frac{c_0}{c} \right)^3 \operatorname{tg} v$$

et :

$$K' = f k' = \frac{f}{c_0^2} \left(\frac{c_0}{c} \right)^3 \operatorname{tg} v.$$

De sorte que la relation [43] devient :

$$\log K' = \log \operatorname{tg} v - 3 \log \frac{c}{c_0} + \log f - 2 \log c_0. \quad [47]$$

b) *Calcul de k'_0* . — Rien n'est à changer au raisonnement qui conduit à l'expression de k_0 . La relation [44] s'écrit immédiatement :

$$\log K'_0 = \log \operatorname{tg} v'_0 - 2 \log c_0 + \log f. \quad [48]$$

Mais la relation [35] donne quand $n = n_0 = 3$:

$$V' = k'_0 c^3$$

et comme l'on a ici :

$$V' = k' c^3, \quad \text{il en résulte :} \quad k' = k'_0$$

et enfin :

$$K' = K'_0. \quad [49]$$

Cela étant, sur les six premiers points des courbes de la série étudiée, nous déterminons K' d'après la formule [47], selon une méthode analogue à celle qui nous a permis de dresser le tableau XIII. Nous calculons ensuite K'_0 par la formule [48] et nous constatons que l'accord est satisfaisant entre les valeurs de K' et de K'_0 , comme le demandait la relation [49].

Nous négligeons l'observation faite au bout de 8 heures, en pleine transition, donc douteuse quant à l'ordre de la réaction ; pour les points suivants, nous pouvons appliquer les mêmes procédés de calcul que précédemment et nous contenter de remarquer que les

valeurs de $\log K$, calculées par la formule [43] varient normalement avec c_0 , en accord convenable avec la relation [45]. Ces résultats sont résumés dans le tableau suivant.

TABLEAU XIV. — *Calcul des constantes K' et K'_0 ($f=0,025$).*

Mélanges		Période à ordre unique			Période à ordre double	
		Formule [47]	Formule [48]		Formule [48]	Formule [45]
N°	c_0	$\log K'$	$\log \lg v'_0$	$\log K'_0$	$\log K$	$K_0 = K/c_0$
A	0,01250	2,968	0,755	2,959	0,824	533
B	1160	969	695	963	808	554
C	1130	934	655	947	757	506
D	1090	903	585	907	731	494
E	1050	898	560	914	719	499
F	0955	893	480	918	717	545
Température : $16^\circ \pm 1^\circ$		Moyenne 2,928		Moyenne 2,935		
		$K' = 845$		$K'_0 = 860$		

En comparant les résultats des diverses séries, nous voyons que les valeurs obtenues pour K_0 , ou encore pour K'_0 diffèrent assez sensiblement. Nous avons déjà indiqué deux causes possibles de ces écarts (p. 403). Considérons en outre que dans la cinétique des séries à ordre double nous arrivons à nous éloigner beaucoup des conditions initiales, alors que la période à ordre unique, quand on peut la dégager, se situe à proximité immédiate de ces conditions : K'_0 mérite donc une confiance plus grande que K_0 . D'ailleurs, l'ensemble des déterminations réalisées *près de l'origine* nous donne :

$$2,856 < \log K'_0 < 2,960$$

ou :

$$720 < K'_0 < 910$$

Nous croyons légitime de conserver $K'_0 = 800 \pm 100$, autour de 20° , les unités étant, rappelons-le, les suivantes :

Concentrations : molécules/litre.

Vitesses de réaction : molécules/litre par heure.

CONCLUSION. — Nous aboutissons sur l'exemple de l'acide hypobromeux, à une confirmation directe de la théorie moderne des ordres de réaction. Nous pensons pouvoir dire que le phénomène de la succession des ordres n'avait jamais été jusqu'à présent analysé d'aussi près.

Mais nous ne pouvons encore donner de précisions sur le mécanisme réel auquel correspond le dualisme des ordres de réaction. En ce qui concerne la nature de tous les produits intermédiaires susceptibles de se former, nous en restons encore aux hypothèses.

CONCLUSIONS GÉNÉRALES

Nous pouvons considérer comme acquis par les travaux que nous venons d'exposer les résultats suivants :

1° Existence de la première étape de réaction : rupture de l'équilibre d'hydrolyse du brome. Nous en donnons quatre preuves :

- a) persistance du pouvoir oxydant que possédait le brome ;
- b) précipitation par les ions Ag^+ de la moitié du brome ;
- c) variation brusque du pouvoir oxydant résiduel pour $b/a = 1$;
- d) variation brusque du pH pour la même valeur.

2° Dans la deuxième étape, la décroissance du pouvoir oxydant en milieu alcalin est d'autant plus rapide que le sel d'argent correspond à un acide plus faible. Concurrément, quand l'anion du sel d'argent est celui d'un acide faible, le pH diminue avec le temps, tandis que si l'acide est fort il varie très peu.

3° La décroissance du pouvoir oxydant est accélérée par l'augmentation de la concentration en ions Ag^+ et s'accroît très nettement lorsque b devient aussi grand que le permet la solubilité du sel d'argent. Il semble que ce dernier phénomène soit dû, au moins en majeure partie, à une précipitation de bromate d'argent.

4° Cette diminution de pouvoir oxydant est également accrue par la présence d'une forte acidité additionnelle ; la cause en est sans doute la destruction de la molécule de BrOH . Dans les mélanges à l'acétate, l'adjonction d'acide, non seulement augmente la vitesse de réaction, mais encore atténue la variation de pH.

5° Dans les mélanges où le brome est en excès se succèdent trois étapes :

- a) Réaction de rupture, d'effet partiel ;
- b) Évaporation du brome ;
- c) Évolution lente de BrOH .

6° La constante de dissociation de BrOH , mesurée par deux méthodes principales, elles-mêmes confirmées par deux procédés

corollaires, est fixée à $(1,6 \pm 0,4) \cdot 10^{-9}$, à une température d'une vingtaine de degrés.

7° L'évolution de nos mélanges à l'acétate, au cours de la deuxième étape, se ramène à une réaction d'ordre 2, *en fonction du temps*, mais d'ordre à l'origine égal à 3. Cette valeur 3, obtenue d'abord par extrapolation, a été confirmée par des mesures directes effectuées dans les premières heures de la réaction. Nous avons donc pu mettre pleinement en lumière le phénomène de la succession des ordres, ce qui donne à la théorie de Letort sur les ordres doubles une base expérimentale sensiblement élargie.

8° La constante de vitesse K dépend de la concentration initiale, du rapport b/a , et de la température. Toutes choses égales d'ailleurs, elle diminue avec la concentration et avec b .

9° La constante à l'origine K_0 , éventuellement désignée par K'_0 , a été évaluée, pour les réactions à ordre double, soit à partir de K , soit directement. Il a été constaté que, pour la période où la réaction est d'ordre unique égal à 3, on a bien $K_0 = K$.

Il semble que nous puissions conserver la valeur :

$$K_0 = 800 \pm 100$$

à une température d'une vingtaine de degrés, les concentrations étant exprimées en molécules/litre, et les vitesses en molécules/litre par heure.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) PASCAL. — *Traité de Chimie Minérale*, Paris, 1935, 1, 640-641.
- (2) M.-L. JOSIEN. — Diplôme d'Etudes Supérieures, Lille, 1931 ; *C. R.*, 1933, 197, 449.
- (3) M.-L. JOSIEN. — *Thèse Paris*, 1935.
- (4) SOURISSEAU. — Diplômes d'Etudes Supérieures, Paris, 1948.
- (5) SOURISSEAU. — *Bull. Soc. Chim.*, 1950, 17, 1036.
- (6) CLARENS. — *Thèse Toulouse*, 1913.
- (7) SOURISSEAU. — *C. R.*, 1948, 226, 1605.
- (8) JOSIEN et SOURISSEAU. — *C. R.*, 1948, 226, 1525.
- (9) LETORT. — Les conceptions actuelles du mécanisme des réactions chimiques. *Actualités scientifiques et industrielles*, nos 509 et 510, Hermann, Paris, 1937.
- (10) M.-L. JOSIEN. — *Bull. Soc. Chim.*, 1948, 15, 301.
- (11) M.-L. JOSIEN. — *Bull. Soc. Chim.*, 1948, 15, 493.
- (12) M.-L. JOSIEN. — *Bull. Soc. Chim.*, 1948, 15, 814.
- (13) JOSIEN et COURTIAL. — *Bull. Soc. Chim.*, 1949, 16, 374.
- (14) JOSIEN et WILLIAMS. — *Bull. Soc. Chim.*, 1949, 16, 547.

- (15) JOSIEN et WILLIAMS. — *Bull. Soc. Chim.*, 1949, **16**, 551.
- (16) PASCAL. — *Chimie Générale*, Paris, 1950, 2.
- (17) BALARD. — *Ann. Chim. Phys.*, 1826 [2], **32**, 337.
- (18) BALARD. — *Ann. Chim. Phys.*, 1834 [2], **57**, 225.
- (19) OSTWALD. — *Éléments de Chimie inorganique*. Trad. Lazard, **1**, 246.
- (20) GRAEBE. — *Ber. dtsh. chem. Ges.*, 1902, **35**, 111.
- (21) DEHN. — *Journ. Am. Soc.*, 1909, **31**, 525.
- (22) SKRABAL. — V. ci-après (31, 35, 37, 38, 46, 47, 53 à 55, 61 à 64).
- (23) TALON. — *Thèse de Pharmacie*, Lille, 1919.
- (24) NAU. — *Thèse de Doctorat d'Université*, Paris, 1945.
- (25) SPILLER. — *Chem. News*, 1859, **3**, 1 et 1862, **6**, 249.
- (26) DANCER. — *Journ. Chem. Soc. London*, 1862, **15**, 477.
- (27) RICHARDS. — *Journ. Soc. Chem. Industry*, 1906, **25**, 3.
- (28) BILLMANN et RIMBERT. — *Bull. Soc. Chim.*, 1923 [4], **33**, 1465.
- (29) POLLAK et DOKTOR. — *Z. anorg. und allgem. Chem.*, 1931, **196**, 106.
- (30) M.-L. JOSIEN. — *C. R.*, 1939, **208**, 348.
- (31) SKRABAL. — *Monatsh.*, 1909, **30**, 51.
- (32) CHAPIN. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1934, **56**, 2211.
- (33) GALLART. — *An. Soc. Esp. Fis. Quim.*, 1933, **31**, 422.
- (34) SHILOV et GLADCHKOWA. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1938, **60**, 490.
- (35) A. SKRABAL et R. SKRABAL. — *Monatsh.*, 1938, **71**, 251.
- (36) KIESE et HASTINGS. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1939, **61**, 1391.
- (37) SKRABAL. — *Zeit. Elektr.*, 1942, **48**, 314.
- (38) SKRABAL. — *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 1943, **75**, 1070.
- (39) FÜRTH. — *Zeit. Elektr.*, 1922, **28**, 57.
- (40) JOSIEN et SOURISSEAU. — *Bull. Soc. Chim.*, 1950, **17**, 255.
- (41) SOURISSEAU. — *C. R.*, 1950, **230**, 2100.
- (42) FARKAS et LEWIN. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1950, **72**, 5766.
- (43) FARKAS, LEWIN et BLOCH. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1949, **71**, 1988.
- (44) INGHAM et MORRISON. — *J. Chem. Soc.*, 1933, 1200.
- (45) HAGISAWA. — *Bull. Instit. Phys. Chem. Research*, Tokyo, 1940, **19**, 1220.
- (46) SKRABAL et BERGER. — *Monatsh.*, 1937, **70**.
- (47) SKRABAL. — *Monatsh.*, 1907, **28**, 319.
- (48) FOERSTER et JORRE. — *J. Prakt. Chem.*, 1899, **55**, 53.
- (49) FOERSTER. — *J. Prakt. Chem.*, 1901, **57**, 141.
- (50) KRETZSCHMAR. — *Zeit. Elektr.*, 1904, **10**, 789.
- (51) BRAY. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1910, **32**, 932.
- (52) BRAY et CONNOLLY. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1911, **33**, 1485.
- (53) SKRABAL. — *Monatsh.*, 1911, **32**, 815.
- (54) SKRABAL et WEBERITSCH. — *Monatsh.*, 1915, **36**, 237.
- (55) SKRABAL et HUGETZ. — *Monatsh.*, 1926, **47**, 17.
- (56) LIEBHAFSKY et MAKOWER. — *J. Phys. Chem.*, 1933, **37**, 1037.
- (57) JONES et BAECKSTRÖM. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1934, **56**, 517.
- (58) LIEBHAFSKY et MAKOWER. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1934, **56**, 1500.
- (59) PRUTTON et MARRON. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1935, **57**, 1652.
- (60) SKRABAL. — *Z. Elektr.*, 1934, **40**, 232.
- (61) SKRABAL. — *Z. Elektr.*, 1936, **42**, 228.
- (62) SKRABAL. — *Z. Elektr.*, 1937, **43**, 309.
- (63) SKRABAL. — *Monatsh.*, 1939, **72**, 200.

- (64) SKRABAL. — *Monatsh.*, 1939, **72**, 223.
 - (65) VAN'T HOFF. — *Leçons de Chimie Physique*, Paris, 1898, **1**.
 - (66) TOLMANN. — *Statistical mechanics. Chem. Catalog Co*, New-York, 1927.
 - (67) KASSEL. — *Kinetics of homogeneous gas reactions. Chem. Catalog*, N.-Y., 1932.
 - (68) HINSHELWOOD. — *Kinetics of chemical change in gaseous systems*, Oxford Clarendon Press, 3^e édition, 1933.
 - (69) SEMENOFF. — *Chemical kinetics and chain reactions*, Oxford Clarendon Press, 1935.
 - (70) LETORT. — *C. R.*, 1933, **197**, 1042; 1934, **199**, 351; 1935, **200**, 312; 1936, **202**, 707.
 - (71) LETORT. — *J. Chim. Phys.*, 1937, **34**, 267, 355, 428.
 - (72) LETORT. — *Thèse Paris*, 1937.
 - (73) LETORT. — *Etude expérimentale du mécanisme de la réaction chimique. Bull. Soc. Chim.*, 1942, **9**, 1.
-

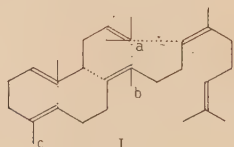
SUR QUELQUES INTERMÉDIAIRES ÉVENTUELS DANS LA BIOSYNTHÈSE DES HORMONES STÉROÏDES

Par SYLVESTRE JULIA

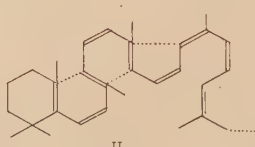
PARTIE THÉORIQUE

INTRODUCTION

Dès les premiers travaux d'élucidation de la structure du cholestérol qui est une substance très répandue dans les tissus vivants, les chercheurs se sont attachés à étudier son origine dans l'espoir d'obtenir ainsi quelques lumières sur sa constitution. Le cholestérol étant isolé à partir de l'huile de foie de squalé, il est souvent accompagné de squalène, triterpène également peu connu à l'époque. D'où viennent les premières hypothèses sur une relation biologique entre le cholestérol et le squalène et en particulier sur la possibilité pour le squalène d'être un intermédiaire dans la biosynthèse des stérols ⁽¹⁾. Avec les progrès ultérieurs conduisant à une meilleure connaissance de ces substances, M. Vanghelovici ⁽²⁾ fit ressortir la grande similitude de la distribution des groupes méthyle chez le cholestérol et le squalène et R. Robinson ⁽³⁾ montra comment le squelette carboné du squalène pouvait être arrangé pour donner la structure du cholestérol par élimination de trois groupes méthyle en *a*, *b* et *c* (*) :



I
R. Robinson



II
W.M.D. Bryant

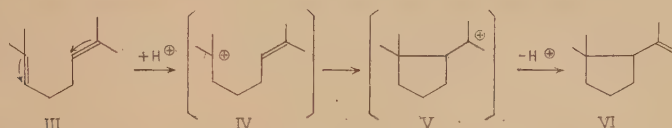
(¹) I. M. HEILBRON, E. D. KAMM et W. M. OWENS, *Soc.*, 1926, 1630 ; H. J. CHANNON, *Biochem. J.*, 1926, 20, 400 ; E. ANDRÉ et H. CANAL, *Bl.*, 1929, 45, 498.

(²) M. VANGHELOVICI, *J. Soc. Chem. and Ind.*, 1934, 53, 998.

(³) R. ROBINSON, *ibid.*, 1934, 53, 1062.

(*) Pendant l'impression de ce travail, une note a été publiée par R. B. WOODWARD et Konrad BLOCH, *Am. Soc.*, 1953, 75, 2023, au sujet de la cyclisation du squalène.

W. M. D. Bryant ⁽⁴⁾ fit cependant remarquer que dans la formule (I) proposée par R. Robinson, les dispositions structurales de la chaîne carbonée donneraient la préférence à la formation d'un cycle D hexagonal plutôt que pentagonal. Il proposa donc un schéma (II) de cyclisation du carotène, où le cycle A étant déjà présent les cycles B et C se formeraient successivement. Puis le cycle D se fermerait pentagonalement grâce à la présence des quatre atomes de carbone non substitués formés par union symétrique de deux chaînes en C₂₀ partiellement cyclisées. Un travail récent montra en faveur de cette hypothèse que la cyclisation d'un diène aliphatique choisi (III) pouvait conduire à un cycle pentagonal (VI) en mettant à profit l'union queue à queue de deux chaînons isopréniques ⁽⁵⁾ :



Les cyclisations de ce genre s'effectuant par l'intermédiaire d'un ion carbonium (V) ⁽⁶⁾ ont été longuement étudiées par l'école de H. Schinz pour la synthèse de mono- et poly-cycles hexagonaux principalement dans la série des terpènes ⁽⁷⁾.

Malgré quelques études contradictoires ⁽⁸⁾ relativement à l'interdépendance du squalène et du cholestérol, cette question reste encore à l'actualité car il vient d'être prouvé à l'aide des isotopes que des atomes de carbone marqué du squalène sont efficacement incorporés dans le cholestérol en présence de foie survivant ⁽⁹⁾ et que jusqu'à présent le squalène est la meilleure source de carbone pour la formation *in vivo* du cholestérol. Il convient en outre de souligner la

⁽⁴⁾ W. M. D. BRYANT, *ibid.*, 1935, **54**, 907.

⁽⁵⁾ P. G. STEVENS et S. C. SPALDING, *Am. Soc.*, 1949, **71**, 1687.

⁽⁶⁾ G. F. BLOOMFIELD, *Soc.*, 1943, 289 ; E. EARL ROYALS, *Ind. Eng. Chem.*, 1946, **38**, 546.

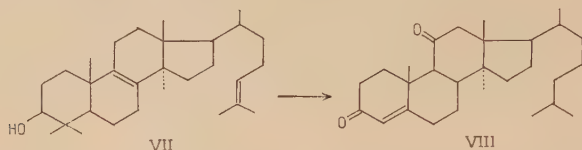
⁽⁷⁾ H. SCHINZ, *Chimia*, 1951, **5**, 107 ; F. ZOBRIST et H. SCHINZ, *Helv.*, 1949, **32**, 1192 ; Y. R. NAVES, *Helv.*, 1949, **32**, 1802 ; M. STOLL et A. COMMARMONT, *Helv.*, 1949, **32**, 1836 ; A. ESCHENMOSER et H. SCHINZ, *Helv.*, 1950, **33**, 171 ; 1951, **34**, 2329 ; A. CALIEZI et H. SCHINZ, *Helv.*, 1949, **32**, 2557 ; 1950, **33**, 1129 ; 1952, **35**, 1637, 1649 ; L. COLOMBI et H. SCHINZ, *Helv.*, 1952, **35**, 1066 ; H. FAVRE et H. SCHINZ, *Helv.*, 1952, **35**, 1627 ; W. KUHN et H. SCHINZ, *Helv.*, 1952, **35**, 2008, 2395 ; R. HELG et H. SCHINZ, *Helv.*, 1952, **35**, 2406.

Voir aussi les thèses E. P. F. (Zurich) de R. HELG, 1951 ; A. CALIEZI et A. ESCHENMOSER (à paraître).

⁽⁸⁾ H. J. CHANNON et C. R. TRISTAM, *Biochem. J.*, 1937, **31**, 738 ; T. KIMIZUKA, *J. Biochem. (Japan)*, 1938, **27**, 469 ; W. G. DAUBEN et H. L. BRADLOW, *Am. Soc.*, 1952, **74**, 5204 ; G. M. TOMKINS, I. L. CHAIKOFF, W. G. DAUBEN, H. L. BRADLOW et P. A. SRERE, *Am. Soc.*, 1952, **74**, 6145.

⁽⁹⁾ R. G. LANGDON et KONRAD BLOCH, *Am. Soc.*, 1952, **74**, 1869.

parenté probable du carotène cyclisé selon W. M. D. Bryant avec les nouveaux triterpènes de la famille du lanostadienol (VII) dont la constitution a été récemment étudiée par les groupes de O. Jeger et D. H. R. Barton⁽¹⁰⁾.



En appliquant une transposition rétro-pinacolique à la fonction alcool voisine du groupement gem-diméthyle, le lanostadienol a pu être transformé en substances apparentées aux stéroïdes⁽¹¹⁾ (VIII). Quant à la distribution des caroténoïdes dans les tissus vivants, on sait qu'ils sont abondamment répandus dans les glandes et les œufs d'un grand nombre d'animaux⁽¹²⁾ et qu'ils pourraient avoir une certaine importance dans la reproduction⁽¹³⁾ en plus de leur rôle dans la fonction visuelle et comme provitamines A. Les gynogamones sont en effet des complexes formés de protéines et de matières colorantes pouvant être soit des dérivés de la naphthoquinone, soit des caroténoïdes⁽¹⁴⁾.

En étudiant l'origine biologique des stérols, il devient immédiat à la suite de la précédente analyse de vouloir les rattacher à des corps précurseurs de grand poids moléculaire⁽¹⁵⁾. Mais de nombreuses investigations modernes à l'aide des isotopes font maintenant penser que l'organisme vivant utilise des unités chimiques relativement simples pour la biosynthèse des grosses molécules⁽¹⁶⁾. Des petites molécules, telles que l'anhydride carbonique, l'acide acétique ou la

⁽¹⁰⁾ W. VOSER, Hs. H. GÜNTARD, O. JEGER et L. RUZICKA, *Helv.*, 1952, **35**, 66 ; W. VOSER M. V. MIJOVIC, H. HEUSSER, O. JEGER et L. RUZICKA, *Helv.*, 1952, **35**, 2414 ; D. H. R. BARTON, J. S. FAWCETT et B. R. THOMAS, *Soc.*, 1951, 3147 ; C. S. BARNES, D. H. R. BARTON, A. R. H. COLE, J. S. FAWCETT et B. R. THOMAS, *Chem. and Ind.*, 1952, 426.

⁽¹¹⁾ W. VOSER, D. E. WHITE, H. HEUSSER, O. JEGER et L. RUZICKA, *Helv.*, 1952, **35**, 830.

⁽¹²⁾ M. DE NICOLA et A. MONROY-ODDO, *Exper.*, 1952, **8**, 187.

⁽¹³⁾ T. W. GOODWIN, *Biol. Rev.*, 1950, **25**, 391 ; G. TURIAN, *Exper.*, 1952, **8**, 302.

⁽¹⁴⁾ H. J. BIELIG et Graf F. MEDEM, *Exper.*, 1949, **5**, 11.

⁽¹⁵⁾ La biosynthèse du cholestérol lui-même et sa transformation métabolique en acides biliaires et en dérivés du pregnane ont été exposées en détail par K. A. BLOCH : *A Symposium on steroid hormones*, Univ. Wisconsin Press, Madison, Wisconsin, 1950, 33 ; A. M. ROBINSON et A. L. WARREN, *Ann. Reports*, 1951, **48**, 306.

⁽¹⁶⁾ Dès 1899, A. Magnus Levy [*Arch. exp. Pathol. Pharmacol.*, 1899, **42**, 226] avait pensé que les acides gras saturés et non saturés pourraient résulter à partir de corps à 2 atomes de carbone. Voir aussi K. BLOCH, *Physiol. Reviews*, 1947, **27**, 594 ; R. BENTLEY, The function of small molecules in biosynthesis, *Ann. Reports*, 1948, **45**, 239.

glycine, résultant de la dissociation des tissus et des aliments, participeraient efficacement au sein de la cellule et en présence d'enzymes spécifiques aux processus dynamiques de la vie ⁽¹⁷⁾.

Konrad Bloch et ses collaborateurs ⁽¹⁸⁾ ont en particulier publié toute une série de travaux sur la formation du cholestérol dans le foie des rats à partir d'acide acétique marqué. Ils arrivent même à penser que des unités de cinq carbones analogues à l'isoprène pourraient être des intermédiaires dans la biosynthèse du cholestérol ⁽¹⁹⁾. En étudiant le rôle de l'acide butyrique ainsi que celui de l'acide isovalérique, ces mêmes auteurs ⁽²⁰⁾ attirèrent l'attention sur l'acide acétylacétique comme intermédiaire et confirmèrent d'autres travaux montrant que l'acide acétylacétique peut être transformé en cholestérol sans fragmentation préliminaire en unités de deux carbones ⁽²¹⁾. Le rôle de l'acétone résultant par décarboxylation de l'acide acétylacétique reste encore peu clair, mais il semble bien que l'acétone peut servir indirectement comme source de carbone pour la biosynthèse du cholestérol ⁽²²⁾.

Bien antérieurement à ces travaux effectués à l'aide des isotopes, une théorie rationnelle d'assemblage des petits chaînons carbonés conduisant à des polycycles hydroaromatiques fut formulée dès 1922 par L. Ruzicka ⁽²³⁾ relativement à la règle isoprénique qui s'avéra par la suite très utile pour élucider la constitution des polyterpènes les plus compliqués. Il devenait donc important d'examiner la possibilité d'une théorie analogue pour l'édification des stérols. T. Reichstein ⁽²⁴⁾, à la suite de ses travaux sur les hormones cortico-surrénales particulièrement riches en oxygène, avait pensé en 1937 que les stérols pourraient résulter *in vivo* à partir de produits intermédiaires du métabolisme des sucres comme la dioxyacétone et l'aldéhyde glycérique. A la même époque, R. Robinson et ses collaborateurs ⁽²⁵⁾ énoncè-

(17) Par exemple, la biosynthèse du β -carotène a récemment été réalisée par « Phycomyces » cultivé sur un milieu contenant de l'acétate de sodium comme unique source de carbone, W. H. SCHOPFER et E. C. GROB, *Exper.*, 1952, **8**, 140. Voir également les travaux de G. A. GARTON, T. W. GOODWIN et W. LIJINSKY, *Biochem. J.*, 1951, **49**, 154 ; 1951, **50**, 268 ; G. MACKINNEY, T. NAKAYAMA, C. D. BUSS et C. O. CHICHESTER, *Am. Soc.*, 1952, **74**, 3456 ; R. SCHWYZER, *Helv.*, 1952, **35**, 1903.

(18) K. BLOCH et D. RITTENBERG, *J. Biol. Chem.*, 1942, **145**, 625 ; 1945, **159**, 45 ; K. BLOCH, E. BOREK et D. RITTENBERG, *ibid.*, 1946, **162**, 441 ; K. BLOCH et W. KRAMER, *ibid.*, 1948, **173**, 811 ; H. N. LITTLE et K. BLOCH, *ibid.*, 1950, **183**, 33.

(19) J. WÜERSCH, R. L. HUANG et Konrad BLOCH, *ibid.*, 1952, **195**, 439.

(20) I. ZABIN et K. BLOCH, *ibid.*, 1951, **192**, 261, 267.

(21) R. O. BRADY et S. GURIN, *ibid.*, 1951, **189**, 371.

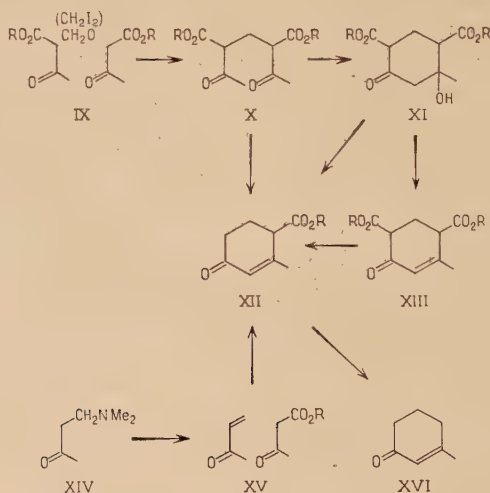
(22) E. BOREK et D. RITTENBERG, *ibid.*, 1949, **179**, 843 ; T. D. PRICE et D. RITTENBERG, *ibid.*, 1950, **185**, 449 ; I. ZABIN et K. BLOCH, *ibid.*, 1950, **185**, 131.

(23) L. RUZICKA, J. MEYER et M. MINGAZZINI, *Helv.*, 1922, **5**, 345 ; L. RUZICKA et M. STOLL, *Helv.*, 1922, **5**, 923.

(24) T. REICHSTEIN, *Helv.*, 1937, **20**, 978.

(25) E. C. DU FEU, F. J. Mc QUILLIN et R. ROBINSON, *Soc.*, 1937, 53.

rent également une théorie sur la biogenèse des stérols à partir du formaldéhyde et de l'acétone, l'acétone pouvant être elle-même plus ou moins substituée en chaînons de quatre ou cinq atomes de carbone. A la lumière des progrès ultérieurs, K. Miescher et P. Wieland⁽²⁶⁾ reprirent cette théorie et donnèrent la préférence à l'acide acétylacétique et au formaldéhyde comme éléments d'édification des stérols. Ces auteurs rappelèrent en effet les travaux effectués en 1893 par C. Th. L. Hagemann⁽²⁷⁾ relativement à la condensation de deux molécules d'acétylacétate d'éthyle et d'une molécule d'iodure de méthylène dans une solution alcoolique d'éthylate de sodium pour donner la méthyl-3 carbéthoxy-4 cyclohexène-2 one (XII), ce qui montre que l'obtention d'un cycle hydroaromatique est possible à partir de l'acide acétylacétique. E. Knoevenagel⁽²⁸⁾ put, peu de temps après, remplacer l'iodure de méthylène par du formaldéhyde pourvu qu'une petite quantité de base secondaire soit présente afin de permettre la réaction.



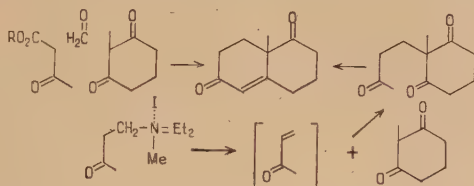
Remarquant l'analogie du cycle A des principales hormones stéroïdes avec l'ester de Hagemann (XII), K. Miescher et P. Wieland⁽²⁶⁾ se sont demandé si les réactions conduisant à cet ester n'étaient pas voisines de celles qui déterminent la biosynthèse des stérols. A l'exemple

(²⁶) K. MIESCHER et P. WIELAND, *Helv.*, 1950, **33**, 1847.

(²⁷) C. Th. L. HAGEMANN, *B.* 1893, **26**, 876.

(²⁸) E. KNOEVENAGEL, *A.* 1894, **281**, 25.

des belles synthèses physiologiques d'alcaloïdes ⁽²⁹⁾, ils ont essayé de préparer l'ester de Hagemann dans des conditions biologiques, c'est-à-dire en milieu aqueux et à la température ordinaire. Cette réaction fut en effet réalisée avec un rendement de 31 o/o à partir d'une solution aqueuse à 1 o/o d'aldéhyde formique et d'ester acétylacétique en présence de diméthylamine et d'une molécule de soude nécessaire à la saponification d'une fonction ester. L'addition de diméthylamine n'est pas absolument nécessaire mais son absence provoque une diminution notable du rendement. La réaction sans amine avait déjà été étudiée par P. Rabe ⁽³⁰⁾ qui isomérisa l'ester méthylenbisacétylacétique (X) ainsi obtenu pour donner en présence de pipéridine l'aldol cyclique (XI). L'ester acétylacétique et le formol peuvent aussi être condensés avec des cétones cycliques en solution aqueuse ou hydroalcoolique pour aboutir à des polycycles cétoniques ⁽³¹⁾ que l'on peut souvent obtenir par condensation selon Michael entre un β -céto-ester ou une β -dicétone et la méthylvinylcétone ou son précurseur : la base correspondante de Mannich ⁽³²⁾.



La condensation de Michael devint d'ailleurs très importante au cours des récentes synthèses totales de stérols ⁽³³⁾, en particulier pour édifier le cycle A avec formation intermédiaire d'une β -hydroxy-

⁽²⁹⁾ R. ROBINSON, *Soc.*, 1917, **111**, 762 ; R. WILLSTÄTTER, O. WOLFES et H. MÄDER, A. 1923, **434**, 111 ; Cl. SCHÖPF, *Angew. Ch.*, 1937, **50**, 779, 797 ; *Chimia*, 1948, **2**, 206 ; E. ANET, C. K. HUGHES et E. RITCHIE, *Nature*, 1950, **165**, 35.

⁽³⁰⁾ P. RABE et F. RAHM, A. 1904, **332**, 10 ; P. RABE, B. 1943, **76**, 979.

⁽³¹⁾ P. WIELAND et K. MIESCHER, *Helv.*, 1950, **33**, 2215.

⁽³²⁾ C. MANNICH et J. P. FOURNEAU, B. 1938, **71**, 2090 ; C. S. MARVEL et C. L. LEVESQUE, *Am. Soc.*, 1938, **60**, 280 ; N. L. WENDLER, H. L. SLATES et M. TISLER, *Am. Soc.*, 1951, **73**, 3816.

⁽³³⁾ H. M. E. CARDWELL, J. W. CONFORTH, S. R. DUFF, H. HOLTÉRMANN et R. ROBINSON, *Chem. and Ind.*, 1951, 389 ; C. A. FRIEDMANN et R. ROBINSON, *ibid.*, 1951, 777.

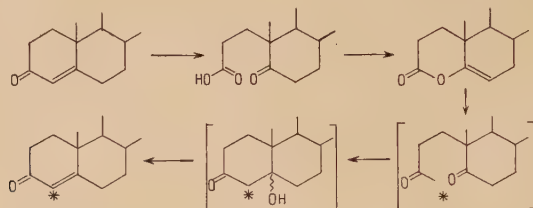
R. B. WOODWARD, FRANZ SONDHEIMER, DAVID TAUB, KARL HEUSLER et W. M. McLAMORE, *Am. Soc.*, 1952, **74**, 4223.

L. H. SARETT, G. E. ARTH, R. M. LUKES, R. E. BEYLER, G. I. POOS, W. F. JOHNS et J. M. CONSTANTIN, *Am. Soc.*, 1952, **74**, 4974.

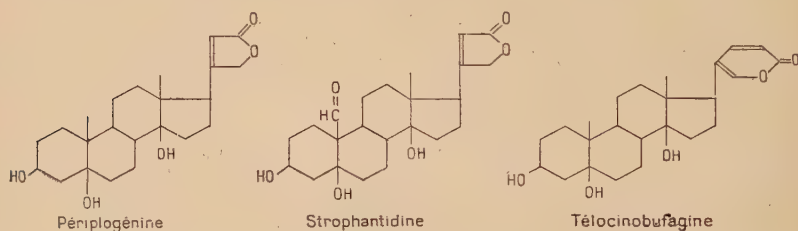
Voir aussi les revues d'ensemble : A. J. BIRCH, *Ann. Reports*, 1951, **48**, 200 ; L. VELLUZ, *BL*, 1952, 1 ; A. MONDON, *Angew. Ch.*, 1952, **64**, 121.

Voir enfin les récents travaux de P. WIELAND, H. ÜBERWASSER, G. ANNER et K. MIESCHER, *Helv.*, 1953, **36**, 376 ; A. ESCHENMOSER, J. SCHREIBER et S. A. JULIA, *Helv.*, 1953, **36**, 482.

cétone ⁽³⁴⁾ puis d'une cétone α,β -non saturée. Cette réaction d'aldolisation intervient également au cours de la synthèse partielle d'hormones radio-actives ⁽³⁵⁾ :

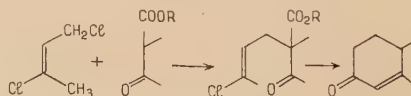


Les divers procédés qui viennent d'être exposés pour obtenir un cycle avec fonction cétone α,β -non saturée ne permettent en général pas d'isoler la β -hydroxy-cétone intermédiaire ⁽³⁶⁾. Cette réaction de céto-lisation paraissant délicate pourrait avoir lieu *in vivo* pour donner naissance aux hormones fondamentales possédant toutes une fonction cétone α,β -éthylénique comme la testostérone, la progestérone et la 11-désoxycorticostérone.



En s'appuyant de plus sur l'existence naturelle d'aglycones cardiaques possédant un groupe hydroxyle tertiaire en position 5 telles

⁽³⁴⁾ Les β -hydroxy-cétones forment aussi des intermédiaires instables au cours d'un autre procédé à base de dichloro-1,3 butène-2 :

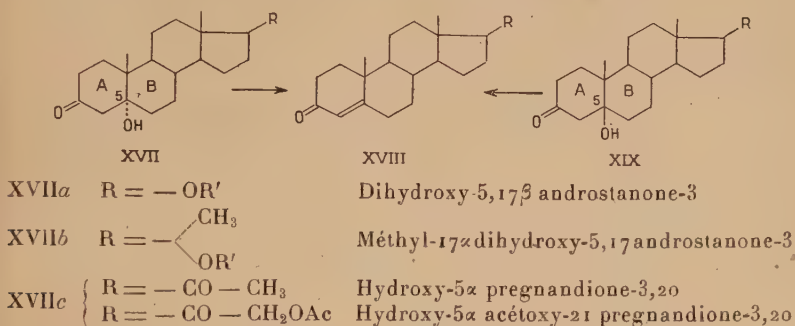


O. WICHTERLE et al., *Coll. Trav. Chim. Tchécosl.*, 1947, **12**, 93, 101, 129 ; 1948, **13**, 206, 300 ; V. PRELOG, P. BARMAN et M. ZIMMERMANN, *Helv.*, 1949, **32**, 1284 ; V. PRELOG et M. ZIMMERMANN, *Helv.*, 1949, **32**, 2360.

⁽³⁵⁾ R. B. TURNER, *Am. Soc.*, 1950, **72**, 579 ; G. I. FUJIMOTO, *ibid.*, 1951, **73**, 1856 ; R. D. H. HEARD et P. ZIEGLER, *ibid.*, 1951, **73**, 4036.

⁽³⁶⁾ Sauf dans le cas de la cyclisation d'un produit de dégradation de l'ambréine qui donne une β -hydroxy-cétone stable ne se déshydratant que par l'intermédiaire de sa semi-carbazone : L. RUZICKA et F. LARDON, *Helv.*, 1946, **29**, 912 ; G. BÜCHER, O. JEGGER et L. RUZICKA, *ibid.*, 1948, **31**, 241.

l'ouabagénine, la périplogénine, la strophantidine et la telocinobufagine (*), il a paru intéressant de préparer des céto-3 hydroxy-5 stéroïdes et de connaître leurs propriétés physiologiques afin d'examiner leur vraisemblance comme substances intermédiaires dans la biosynthèse des hormones stéroïdes (³⁷).



Deux configurations stériques du groupe hydroxyle en 5 sont possibles : les formes α (XVII) et β (XIX) permettant aux cycles A et B d'être respectivement en positions *trans* et *cis*. Ces formes α et β peuvent d'ailleurs toutes deux donner naissance par perte d'eau à un même composé 3-céto α,β -éthylénique (XVIII). L'étude des céto-3 hydroxy-5 α stéroïdes du type (XVII) est l'objet du présent travail, le chapitre premier formant la série de la testostérone, le chapitre second celle de la 17 α -méthyl-testostérone et le troisième celles de la progestérone et de la 11-désoxy-corticostérone.

CHAPITRE PREMIER

DERIVÉS DE LA DIHYDROXY-5,17 β ANDROSTANONE-3 (^{42, 55})

Au cours de l'étude systématique d'extraits testiculaires chez divers mammifères, la testostérone (XXXa) peut être isolée avec plus ou moins de facilité selon les espèces animales. Si cette extraction est

(*) K. MEYER, *Helv.*, 1949, **32**, 1593 ; R. TSCHESCHE et F. KORTE, *Angew. Ch.*, 1952, **64**, 633 ; 1953, **65**, 81.

(³⁷) Les β -hydroxy-cétones semblent par ailleurs intervenir au cours de la biogénèse de la muscone et des terpènes : P. G. STEVENS, *Am. Soc.*, 1945, **67**, 907 ; H. SCHINZ, *Fortschritte der Chemie organischer Naturstoffe*, VIII, 195 (Wien, 1951).

relativement satisfaisante chez le taureau ⁽³⁸⁾ et le cheval ⁽³⁹⁾, elle devient plus difficile chez d'autres espèces comme le ver rat ⁽⁴⁰⁾ et les cétacés ⁽⁴¹⁾ où il ne fut pas possible d'isoler la testostérone à l'état pur. Ce qui porte à croire avec une certaine vraisemblance que dans ces derniers extraits testiculaires pourraient être présents des composés qui se transformeraient en testostérone au cours du traitement. En examinant cette particularité à la lumière des mobiles généraux qui ont été exposés vers la fin de l'introduction, il devient intéressant de préparer des dérivés de la dihydroxy-5,17 β androstanone-3 (XXXIa) afin de connaître leurs propriétés chimiques et biologiques ⁽⁴²⁾.

L'acétoxy-3 β androstène-5 one-17 (XX) est traitée par l'acide monoperphthalique pour donner l'acétoxy-3 β époxy-5,6 α androstanone-17 (XXI) déjà connu ^(43, 44). Le rendement de cette opération étant moyen, il convient de remarquer la possibilité de divers produits secondaires, non seulement de l'acétoxy-3 β époxy-5,6 β androstanone-17 mais aussi probablement de dérivés à cycle D lactonique ⁽⁴⁵⁾. La réduction de cet époxyde (XXI) à l'aide de l'hydru de lithium-aluminium ⁽⁴⁶⁾ conduit au trihydroxy-3 β ,5,17 β androstane (XXV) dont le monoacétate en 3 ⁽⁴⁴⁾ fut déjà obtenu par hydrogénation énergique de l'époxyde (XXI) dans l'acide acétique et en présence d'oxyde de platine. Si cette hydrogénation catalytique est réalisée partiellement c'est-à-dire interrompue après absorption d'une molécule d'hydrogène, la fonction cétone en 17 reste intacte ⁽⁴⁴⁾.

⁽³⁸⁾ K. DAVID, E. DINGEMANSE, J. FREUD et E. LAQUEUR, *Z. physiol. Ch.*, 1935, **233**, 281; M. W. GOLDBERG, *Ergebn. Vitamin-Hormonf.*, 1938, **1**, 388.

⁽³⁹⁾ E. TAGMANN, V. PRELOG et L. RUZICKA, *Helv.*, 1946, **29**, 440.

⁽⁴⁰⁾ L. RUZICKA et V. PRELOG, *Helv.*, 1943, **26**, 975; V. PRELOG et L. RUZICKA, *Helv.*, 1944, **27**, 61; V. PRELOG, E. TAGMANN, S. LIEBERMAN et L. RUZICKA, *Helv.*, 1947, **30**, 1080.

⁽⁴¹⁾ Recherches non publiées du Dr P. Meister.

⁽⁴²⁾ S. A. JULIA et H. HEUSSER, 12th. international congress of pure and applied Chemistry, New-York, 1951, *Abstracts of Papers*, 408.

⁽⁴³⁾ M. EHRENSTEIN et M. T. DECKER, *J. org. Chem.*, 1940, **5**, 544; M. EHRENSTEIN, *ibid.*, 1941, **6**, 626; L. RUZICKA, L. GROB et S. RASCHKA, *Helv.*, 1940, **23**, 1518.

⁽⁴⁴⁾ L. RUZICKA et A. C. MUHR, *Helv.*, 1944, **27**, 503.

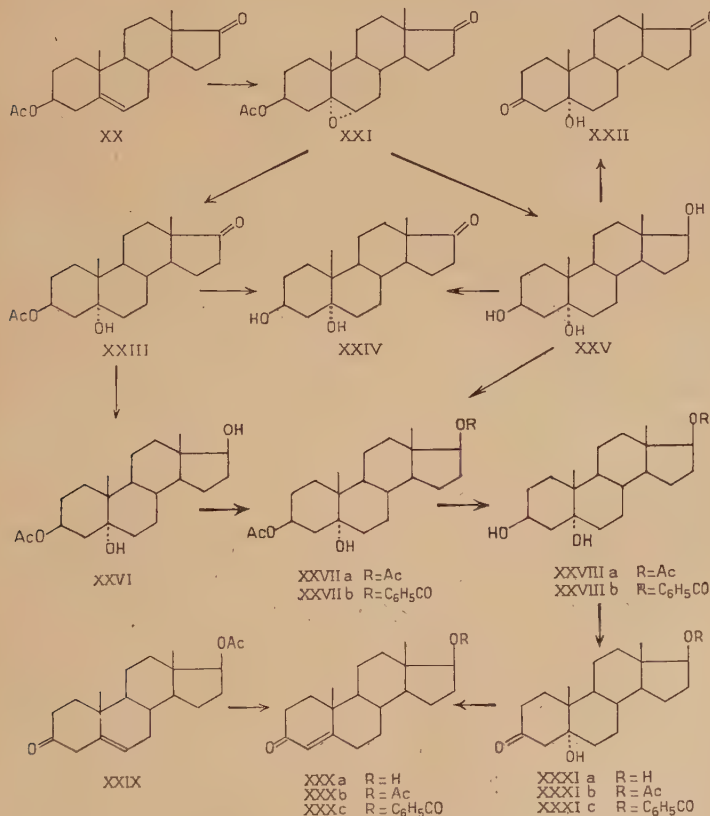
⁽⁴⁵⁾ La littérature est abondante au sujet de l'oxydation par les peracides des cétones en lactones, par exemple pour les stéroïdes : W. W. WESTERFELD, *J. Biol. Chem.*, 1942, **143**, 177; V. BURCKHARDT et T. REICHSTEIN, *Helv.*, 1942, **25**, 1434; R. P. JACOBSEN et al., *J. Biol. Chem.*, 1947, **171**, 61, 71, 81; C. VON SEEMANN et G. A. GRANT, *Am. Soc.*, 1950, **72**, 4073; M. N. HUFFMANN, M. H. LOTT et J. ASHMORE, *J. Biol. Chem.*, 1952, **196**, 367; G. M. PICA, *Am. Soc.*, 1952, **74**, 703. Sur les cétones cyclaniques en général, voir : S. L. FRIESS, *Am. Soc.*, 1949, **71**, 14, 2571; S. L. FRIESS et P. E. FRANKENBURG, *ibid.* 1952, **74**, 2678.

Pour une revue d'ensemble, voir : D. SWERN, *Chem. Reviews*, 1949, **45**, 1; W. von E. DOERING et L. SPEERS, *Am. Soc.*, 1950, **72**, 5515.

⁽⁴⁶⁾ Pl. A. PLATTNER, H. HEUSSER et M. FEURER, *Helv.*, 1949, **32**, 587. Pour la fission des époxydes en général, voir : A. W. JOHNSON, *Ann. Reports*, 1949, **46**, 144; A. W. JOHNSON et H. N. RYDON, *ibid.*, 1950, **47**, 219.

L'acétoxy-3 β hydroxy-5 androstanone-17 (XXIII) ainsi obtenue fut saponifiée en diolone correspondante (XXIV)⁽⁴⁴⁾ que j'ai pu également obtenir par oxydation partielle du triol (XXV) à l'aide du trioxyde de chrome au sein d'un système à deux phases composées de benzène et d'acide acétique dilué⁽⁴⁷⁾. Le triol (XXV) donne par oxydation plus énergique l'hydroxy-5 androstandione-3,17 (XXII).

L'hydroxy-5 benzoxy-17 β androstanone-3 (XXXIc) fut récemment obtenue par Y. Urushibara et M. Chuman⁽⁴⁸⁾ au cours d'une nouvelle transformation de l'acétoxy-3 β androstène-5 one-17 (XX) en testostérone (XXXa) en passant par les intermédiaires (XXI), (XXVI), (XXVIIb), (XXVIIIb) et (XXXIc). J'ai repris ces expériences pour aboutir à des résultats confirmant bien ceux des auteurs japonais.



(47) L'oxydation partielle du Δ^5 -androstènediol semble, par contre, avoir lieu au carbone 3 pour donner la testostérone : S. KUWADA et T. JOYAMA, *J. Pharm. Soc. Japan*, 1937, **57**, 914 ; *C. A.*, 1938, **32**, 1709.

L'opération inverse, c'est-à-dire une réduction partielle de 3,17-dicétone avec

En opérant d'une manière analogue à partir du triol (XXV) par préparation de son diacétate (XXVIIa) puis saponification partielle en position 3 pour obtenir le mono-acétate en 17 (XXVIIIa) ^(49, 50), on recueille par oxydation finale l'hydroxy-5 acétoxy-17 β androstano-3 (XXXIb). Des stéroïdes avec fonction β -hydroxy cétone ont déjà été traités par les acides ^(48, 51) ou simplement par la chaleur ⁽⁵²⁾ pour perdre de l'eau en donnant les cétones α, β -éthyléniques correspondantes. Au cours de la synthèse de la D-homo-testostérone ⁽⁵³⁾ il a été également observé qu'une telle déshydratation pouvait être réalisée en milieu alcalin avec une grande facilité ⁽⁵⁴⁾. Cette réaction alcaline étudiée de près dans le cas des composés (XXXIb et c), permet d'observer que par simple contact prolongé avec une solution hydro-méthanolique de carbonate de potassium à la température ordinaire, l'acétate (XXXIb) conduit avec un bon rendement à la testostérone (XXXa). Dans le cas du benzoate (XXXIc), la déshydratation alcaline est déjà réalisée dans des conditions telles que la fonction ester en 17 n'est pas saponifiée ⁽⁵⁵⁾. Il est d'ailleurs facile de suivre la

NaBH_4 se déroule également par attaque de la fonction cétone en 3 : E. ELISBERG, H. VANDERHAEGHE et T. F. GALLAGHER, *Am. Soc.*, 1952, **74**, 2814.

Si on opère en milieu biologique, la réduction partielle du Δ_4 ou du Δ_5 -androstènedione a lieu au carbone 17 pour conduire à la testostérone : L. MAMOLI et A. VERCELLONE, *B.* 1937, **70**, 470, 2079. Quant au mécanisme de l'oxydation des carbinols à l'aide d'acide chromique, on consultera avec fruit les mémoires suivants : F. H. WESTHEIMER et N. NICOLAIDES, *Am. Soc.* 1949, **71**, 25 ; W. A. MOSHER et E. O. LANGERAK, *ibid.*, 1949, **71**, 286 ; D. H. R. BARTON, *Exper.*, 1950, **6**, 316 ; L. F. FIESER et ses collaborateurs, *Am. Soc.*, 1952, **74**, 3309.

⁽⁴⁸⁾ Y. URUSHIBARA et M. CHUMAN, *Bl. Chem. Soc. Japan*, 1949, **22**, 1 ; C. A., 1950, **44**, 1121 ; Y. URUSHIBARA et M. NAKAUMA, *C. A.*, 1950, **44**, 5549.

⁽⁴⁹⁾ Cette méthode de saponification partielle est classique chez les stéroïdes depuis longtemps : A. BUTENANT et G. HANISCH, *B.* 1935, **68**, 1859 ; *Z. physiol. Chem.*, 1935, **237**, 89 ; L. RUZICKA, *Am. Soc.*, 1935, **57**, 2011 ; L. RUZICKA et A. WETTSTEIN, *Helv.*, 1935, **18**, 1264 ; L. RUZICKA, A. WETTSTEIN et H. KÄGI, *Helv.*, 1935, **18**, 1478.

Les travaux modernes basés sur la formation avec le dihydropyranne d'un éther stable vis-à-vis de LiAlH_4 et des alcalis, permettent d'opérer avec de meilleurs rendements : C. W. GREENHALGH, H. B. HENBEST et E. R. H. JONES, *Soc.*, 1951, 1190 ; W. G. DAUBEN et H. L. BRADLOW, *Am. Soc.*, 1952, **74**, 559 ; A. C. OTT, M. F. MURRAY et R. L. PEDERSON, *ibid.*, 1952, **74**, 1239.

⁽⁵⁰⁾ Après parution de notre mémoire : *Helv.*, 1952, **35**, 665, H. B. MacPHILLAMY et C. R. SCHÖLZ, *Am. Soc.*, 1952, **74**, 5512, signalent avoir obtenu l'acétoxy-3 β hydroxy-5 androstanone-17 (XXIII) et le diacétoxy-3 $\beta, 17\beta$ androstanol-5 (XXVII a) par oxydation directe avec CrO_3 de l'acétoxy-3 β androstanone-17 et du diacétoxy-3 $\beta, 17\beta$ androstane avec des rendements avoisinant 5 o/o.

⁽⁵¹⁾ E. FERNHOLZ, *A.*, 1934, **508**, 215 ; M. EHRENSTEIN et T. O. STEVENS, *J. Org. Chem.*, 1941, **6**, 626, 908 ; Pl. A. PLATTNER, A. SEGRÉ et O. ERNST, *Helv.*, 1947, **30**, 1432 ; A. LARDON, *Helv.*, 1949, **32**, 1517.

⁽⁵²⁾ Pl. A. PLATTNER, H. HEUSSER et A. B. KULKARNI, *Helv.*, 1948, **31**, 1822.

⁽⁵³⁾ M. W. GOLDBERG, J. SICÉ, H. ROBERT et Pl. A. PLATTNER, *Helv.*, 1947, **30**, 1441.

⁽⁵⁴⁾ L. WILLIMANN et H. SCHINZ, *Helv.*, 1949, **32**, 2151 ; R. B. TURNER, *Am. Soc.*, 1952, **74**, 5362.

⁽⁵⁵⁾ S. A. JULIA, Pl. A. PLATTNER et H. HEUSSER, *Helv.*, 1952, **35**, 665.

vitesse de déshydratation chez l'acétate (XXXIb) en mesurant l'absorption ultra-violette du mélange réactionnel à 242 m μ (maximum d'absorption de la testostérone). Après environ 100 minutes de contact en solution alcoolique 0,01 normale de soude de pH $12,05 \pm 0,02$ (*), la réaction est pratiquement terminée à la température ordinaire :

Minutes	10	25	35	55	80	100
Pourcentage de substance déshydratée	16	38	52	67	85	92

Des mesures polarographiques montrèrent en outre que le benzoate (XXXIc) se déshydrate déjà à un pH entre 8,6 et 11,1 (⁵⁶).

Pour revenir aux détails exposés au début du chapitre, concernant l'extraction des stéroïdes à partir des glandes, il devient important d'examiner le comportement des β -hydroxy-cétones du type (XXXIb) vis-a-vis du réactif T de Girard (⁵⁷). On sait en effet que certains 3-céto-stéroïdes saturés au cycle A ne peuvent pas être isolés à l'aide de ce réactif (⁵⁸). Les recherches polarographiques de V. Prelog et O. Häfliger (⁵⁹) font penser que cela est dû à une très grande vitesse d'hydrolyse des bétainylhydrazones correspondantes en milieu faiblement acide. Quoique l'acétate (XXXIb) soit stable au sein du méthanol acétique, il se déshydrate partiellement pendant la préparation de la bétainylhydrazone pour donner celle de l'acétate de testostérone, ce qui confirme des résultats analogues obtenus dans la série de la strophantidine par M. Ehrenstein et ses collaborateurs (⁶⁰). Ces auteurs constatent également que le traitement des β -hydroxy-cétones par le réactif T de Girard est un bon moyen d'obtenir les cétones α,β -éthyléniques correspondantes. Quant à l'isolement des androgènes à partir des extraits testiculaires, il est intéressant de noter ici que les β -hydroxy-cétones (XXXIb et c) peuvent être chromatographiées sur alumine (activité II-III) sans subir de déshydrata-

(*) Valeur non corrigée mesurée avec l'électrode de verre.

(⁵⁶) Je remercie vivement M. L. CHOPARD d'avoir bien voulu effectuer ces mesures.

(⁵⁷) A. GIRARD et G. SANDULESCO, *Helv.*, 1936, **19**, 1095.

(⁵⁸) J. K. WOLFE, E. B. HERSHBERG et L. F. FIESER, *J. Biol. Chem.*, 1940, **136**, 653 ; 1941, **140**, 215 ; A. ZAFFARONI, R. B. BURTON et E. H. KEUTMANN, *ibid.*, 1949, **177**, 109.

(⁵⁹) V. PRELOG et O. HÄFLIGER, *Helv.*, 1949, **32**, 2088.

(⁶⁰) M. EHRENSTEIN et H. C. NEUMANN, *J. org. Chem.*, 1951, **16**, 335 ; M. EHRENSTEIN, G. W. BARBER et M. WAGNER-GORDON, *ibid.*, 1951, **16**, 349 ; P. T. HERZIG et M. EHRENSTEIN, *ibid.*, 1952, **17**, 713.

tion ⁽⁶¹⁾. Toujours est-il que si le β -cétol (XXXIb) pouvait exister *in vivo*, il serait tout à fait impossible de l'isoler au moyen du réactif T de Girard.

Finalement, les propriétés physiologiques des substances (XXII) et (XXXIb) ne semblent guère confirmer l'hypothèse qu'elles puissent exister comme androgènes dans les extraits testiculaires, car elles se révélèrent en effet biologiquement peu actives (*). Chez le chapon, par application sous-cutanée, la dicétone (XXII) est 8 fois moins active que l'androstène-4 dione-3,17 et le composé (XXXIb) 25 fois moins actif que l'acétate de testostérone. En prenant la précaution de rapprocher ces propriétés de celles de l'acétoxy-17 β androstène-5 one-3 (XXIX), une grande similitude devient aussitôt frappante ⁽⁶²⁾. Le composé (XXIX) comme les β -hydroxy-cétones (XXXIb et c) est aussi chimiquement facile à isomériser en cétone- α,β non saturée correspondante et possède cependant *in vivo* une faible activité androgène. Les pouvoirs rotatoires relativement faibles des composés (XXXIb et c) et de ceux décrits ultérieurement (XXXVIIIa et b) soulignent le fait que les hormones stéroïdes avec activité physiologique importante sont caractérisées par leur grande dextro-rotation, ce qui suggère que l'activité optique joue un certain rôle dans le métabolisme, peut-être en contrôlant la formation des complexes hormones-enzymes (**).

CHAPITRE II

ÉTUDES DANS LA SÉRIE DU MÉTHYL-17 α ANDROSTANE ⁽⁶³⁾

§ 1. — Synthèses de la méthyl-17 α dihydroxy-5,17 androstanone-3 et de son dérivé acétylé en 17.

Consécutivement aux résultats obtenus au cours du précédent chapitre, il devient intéressant d'étendre ces investigations à la série de

⁽⁶¹⁾ G. DE GAUDEMARIS et J. E. DUBOIS, *Bl.*, 1950, 63, ont récemment publié au sujet du para-iodo-benzhydrazide qui serait particulièrement applicable aux β -cétols, puisque ce réactif est employé en milieu neutre, diminuant par suite le risque de déshydratation pendant la formation de l'hydrazone.

(*) Je remercie vivement la Firme Ciba S. A. à Bâle, d'avoir bien voulu prendre en charge les essais biologiques.

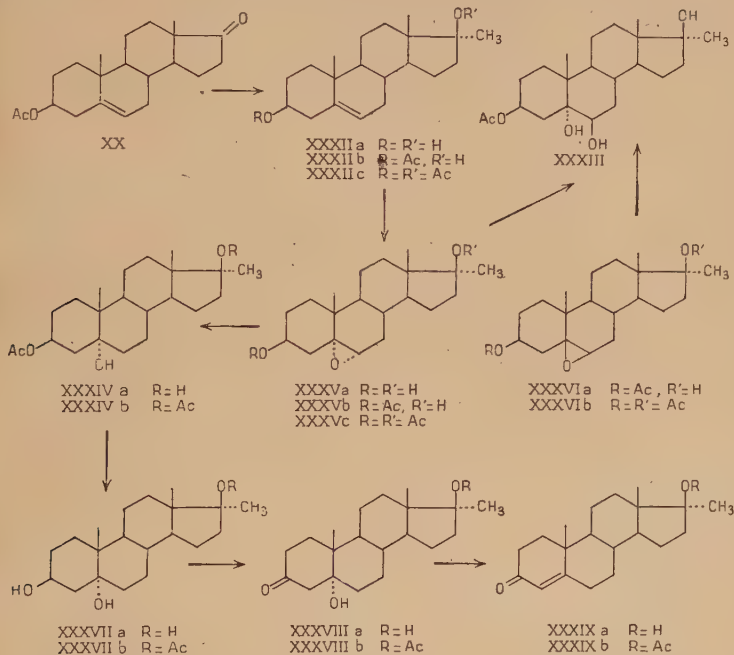
⁽⁶²⁾ A. BUTENANDT et G. HANISCH, *B.* 1936, 69, 2773.

(**) L. F. FIESER et M. FIESER, *Natural products related to phenanthrene*, New-York, 1949, 3^e édition, 215.

⁽⁶³⁾ S. A. JULIA et H. HEUSSER, *Helv.*, 1952, 35, 2080.

la méthyl-17 α testostérone (⁶⁴) afin de vérifier sur une plus large base si les nouvelles β -hydroxy-cétones du type (XXXVIII) ont des propriétés chimiques et androgènes semblables à celles qui ont été signalées dans le chapitre premier.

La réaction d'un halogénure de méthyl-magnésium sur l'acétoxy-3 β androstène-5 one-17 (XX) permet depuis longtemps d'obtenir le méthyl-17 α dihydroxy-3 β ,17 androstène-5 (XXXIIa) (⁶⁴), son



3-monoacétate (XXXIIb) (⁶⁵) et son 3,17-diacétate correspondant (XXXIIc) (⁶⁵). Ces trois derniers composés, comme en général les hydroxy-3 β stéroïdes non saturés en 5,6 et leurs esters (^{44,66}) donnent par oxydation à l'aide de l'acide monoperphthalique principalement les époxydes-5,6 α (XXXVa, b et c). Par cristallisation fractionnée

(⁶⁴) L. RUZICKA, M. W. GOLDBERG et H. R. ROSENBERG, *Helv.*, 1935, **18**, 1487 ; K. FUJII et T. MATSUKAWA, *J. Pharm. Soc. Japan*, 1935, **55**, 1333 ; *C. A.*, 1936, **30**, 5998 ; G. I. KIPRIANOV et B. E. FRENKEL, *J. Gen. Chem.* (U. S. S. R.), 1939, **9**, 1682 ; *C. A.*, 1940, **34**, 3756 ; M. I. USHAKOV, A. D. CHINEVA et A. T. MARCHEVSEII, *J. Gen. Chem.* (U. S. S. R.), 1939, **9**, 1865 ; *C. A.*, 1940, **34**, 4073.

(⁶⁵) K. MIESCHER et W. KLARER, *Helv.*, 1939, **22**, 962 ; S. KUWADA et M. MIYASAKA, *J. Pharm. Soc. Japan*, 1938, **58**, 319 ; *C. A.*, 1938, **32**, 5849.

(⁶⁶) Voir par exemple : Pl. A. PLATTNER, Th. PETRZILKA et W. LANG, *Helv.*, 1944, **27**, 513.

des eaux-mères de (XXXVc) il est relativement facile d'isoler l'époxyde isomère 5,6 β (XXXVIb) à l'état pur, dont le pouvoir rotatoire est déplacé de 43° positivement par rapport à celui de l'époxyde α , ce qui est en accord avec les cas analogues étudiés auparavant (⁴⁴, ⁶⁷).

On sait que les stérols avec fonction époxyde en 5,6 α (XXXV) aussi bien qu'en 5,6 β (XXXVI) donnent le même dérivé dihydroxylé-5 α ,6 β par fission hydrolytique de l'anneau époxyde (⁶⁸). Les eaux-mères de l'époxyde-5,6 α (XXXVb) contenant aussi l'isomère (XXXVIa) permettent ainsi d'obtenir le méthyl-17 α acétoxy-3 β trioxy-5,6 β ,17 androstane (XXXIII) par hydrolyse à l'aide d'acide sulfurique en solution acétonique (⁶⁹) ou bien par contact prolongé dans une colonne d'alumine.

A l'appui de travaux connus (⁴⁴, ⁶⁶), la fission réductive de l'anneau époxyde des composés (XXXVa, b et c) est réalisée par hydrogénation catalytique dans l'acide acétique en présence de platine pour donner le méthyl-17 α trioxy-3 β ,5,17 androstane (XXXVIIa), le 3-monoacétate (XXXIVa) et le 3,17-diacétate (XXXIVb) (**). Le groupement acétate au carbone 3 chez les deux derniers composés est facilement saponifié par chauffage avec une solution de bicarbonate de sodium dans le méthanol aqueux, conditions dans lesquelles la fonction ester au carbone 17 du corps (XXXIVb) n'est pas hydrolysée. Les alcools ainsi obtenus (XXXVIIa et b) sont finalement oxydés en produits cherchés : la méthyl-17 α dihydroxy-5,17 androstanone-3 (XXXVIIIa) et son 17-monoacétate (XXXVIIIb).

Comme il fut déjà remarqué au sujet des composés (XXXIb et c), les β -hydroxy-cétones (XXXVIIIa et b) se déshydratent aussi très facilement par simple contact à 20° avec une solution de carbonate de potassium dans le méthanol aqueux pour donner la méthyl-17 α testostérone (XXXIXa) et son 17-monoacétate (XXXIXb).

Ces nouveaux dérivés (XXXVIIIa et b) testés chez le chapon, révélèrent par application sous-cutanée une très faible activité androgène qui dans le cas de l'acétate (XXXVIIIb) compte environ 1 000 γ par unité-crête (*). Ce qui confirme bien les premiers résultats obtenus

(⁶⁷) L. RUZICKA, Pl. A. PLATTNER et H. HEUSSER, *Helv.*, 1944, **27**, 1803 ; L. RUZICKA, E. HARDEGGER et C. KAUTER, *Helv.*, 1944, **27**, 1164 ; L. RUZICKA, Pl. A. PLATTNER, H. HEUSSER et O. ERNST, *Helv.*, 1946, **29**, 248 ; Nelly FRICK-UHLIG, Thèse E. P. F. Zurich, 1951.

(⁶⁸) Pl. A. PLATTNER et W. LANG, *Helv.*, 1944, **27**, 1872 ; L. RUZICKA, Pl. A. PLATTNER et H. HEUSSER, *Helv.*, 1944, **27**, 1883.

(⁶⁹) A. FÜRST et F. KOLLER, *Helv.*, 1947, **30**, 1454.

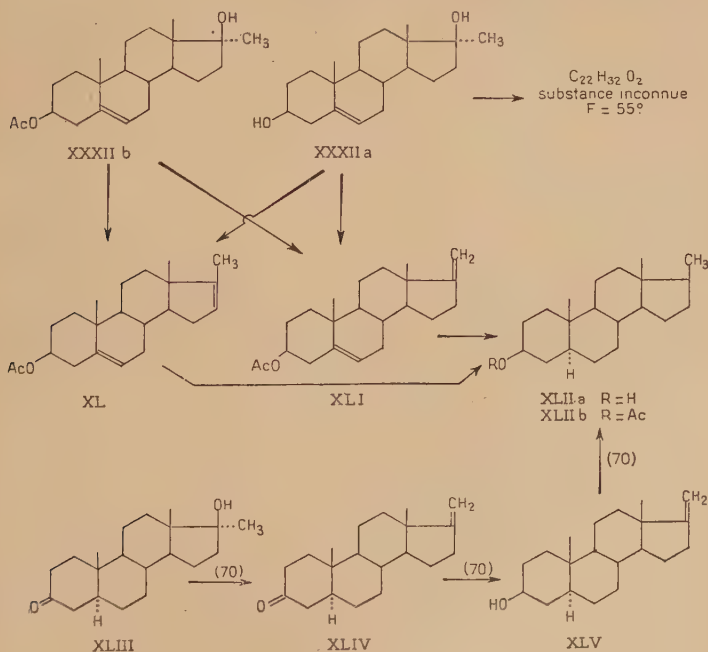
(*) Je remercie vivement la Firme Ciba S. A. à Bâle d'avoir bien voulu faire réaliser ces essais dans son département biologique.

(**) Le triol (XXXVIIa) peut être obtenu directement avec un excellent rendement par réduction de l'époxy-acétate (XXXVb) à l'aide de LiAlH₄ ; E. FRACHON, travail de Diplôme, E. P. F., 1952.

dans la série de la testostérone, c'est-à-dire que les β -hydroxy-cétones du type (XXXVIII), quoique très faciles à déshydrater *in vitro* pour donner de puissantes hormones, sont cependant peu actifs *in vivo*.

§ 2. — Etude de la déshydratation du méthyl-17 α dihydroxy-3 β ,17 androstène-5.

Le méthyl-17 α diacétoxy-3 β ,17 androstène-5 (XXXIIc) servait précédemment de matière première pour la préparation de la méthyl-17 α hydroxy-5 acétoxy-17 androstanone-3 (XXXVIIIb). Ce diacétate fut obtenu selon K. Miescher et W. Klarer⁽⁶⁵⁾ en chauffant à reflux pendant 30 minutes une solution du diol (XXXIIa) dans l'anhydride acétique. J'ai observé que dans ces conditions, il se produisait aussi une déshydratation partielle. Par séparation chromatographique soigneuse du mélange ainsi obtenu, il a été en effet possible d'isoler non seulement le diacétate (XXXIIc) mais aussi trois substances différentes de même formule brute $C_{22}H_{32}O_2$ ($F = 56^\circ$, 96° et 135°). Les deux substances $F = 96^\circ$ et $F = 135^\circ$ peuvent aussi être préparées par action à la température ordinaire de l'oxychlorure de phosphore et de la pyridine sur le 3-monoacétate (XXXIIb). Ces deux isomères donnent par hydrogénation catalytique après absorption de deux molécules d'hydro-



gène, une même substance dont la saponification conduit à un produit identique au méthyl-17 β androstanol-3 β (XLIIa), déjà connu ⁽⁷⁰⁾ et obtenu à partir de (XLIII) par les intermédiaires (XLIV) et (XLV) ⁽⁷¹⁾. La substance F = 96° présente dans son spectre d'absorption infra-rouge ⁽⁶³⁾ des bandes bien formées à 880 cm⁻¹ et 1 658 cm⁻¹ qui sont caractéristiques d'un groupement $>C=CH_2$. Ce composé devrait

donc posséder la constitution (XLI) d'un méthène-17 acétoxy-3 β androstène-5. De tels alcoylidène-17 stéroïdes sont d'ailleurs connus depuis longtemps ^(*), étant obtenus le plus souvent par distillation sous vide des alcoyl-17 α hydroxy-17 androstanes du type (XXXII) en présence de sulfate de cuivre anhydre ^(65, 70, 72).

Le composé isomère F = 135° présente dans son spectre d'absorption infra-rouge ⁽⁶³⁾ une faible bande à 880 cm⁻¹ et une épaule à peine perceptible à 1 658 cm⁻¹, ce qui permet de conclure que ce composé contient encore une faible quantité du dérivé méthénique (XLI) ⁽⁷³⁾. Il s'agit cependant vraisemblablement de l'isomère (XL) avec une double liaison endocyclique aux carbones 16, 17 ⁽⁷⁴⁾. La déshydratation du composé (XXXIIb) présente ainsi une certaine analogie avec celle de dérivés d'hydroxy-17 pregnane-17 α , où il se forme des substances avec double liaison exocyclique (comme XLI) à côté de composés avec double liaison endocyclique (comme XL) ⁽⁷⁵⁾.

La constitution du troisième produit de déshydratation (F = 55°) reste encore inconnue. Il est cependant certain que cette substance ne contient plus le squelette stéroïdal de départ, car son hydrogénation

⁽⁷⁰⁾ L. RUZICKA, P. MEISTER et V. PRELOG, *Helv.*, 1947, **30**, 867; P. MEISTER, Thèse E.-P. F. Zurich, 1951.

⁽⁷¹⁾ L'addition d'hydrogène à une double liaison en 16-17 a lieu de la même manière stérique que l'addition d'oxygène ou de tétraoxyde d'osmium, c'est-à-dire en venant par derrière de la molécule. Au sujet de la stéréochimie des réactions au carbone 17, voir les mémoires généraux : L. F. FIESER et M. FIESER, *Exper.*, 1948, **4**, 285; *Natural products related to phenanthrene*, 1949, 3^e édition, 410; L. F. FIESER, *Exper.*, 1950, **6**, 312; C. W. SHOPPEE, *Nature*, 1950, **166**, 107; T. F. GALLAGHER et T. H. KRITCHESKY, *Am. Soc.*, 1950, **72**, 882; H. HEUSSER, M. FEURER, K. EICHENBERGER et V. PRELOG, *Helv.*, 1950, **33**, 2243; A. HEUSSNER, *Angew. Ch.*, 1951, **63**, 59.

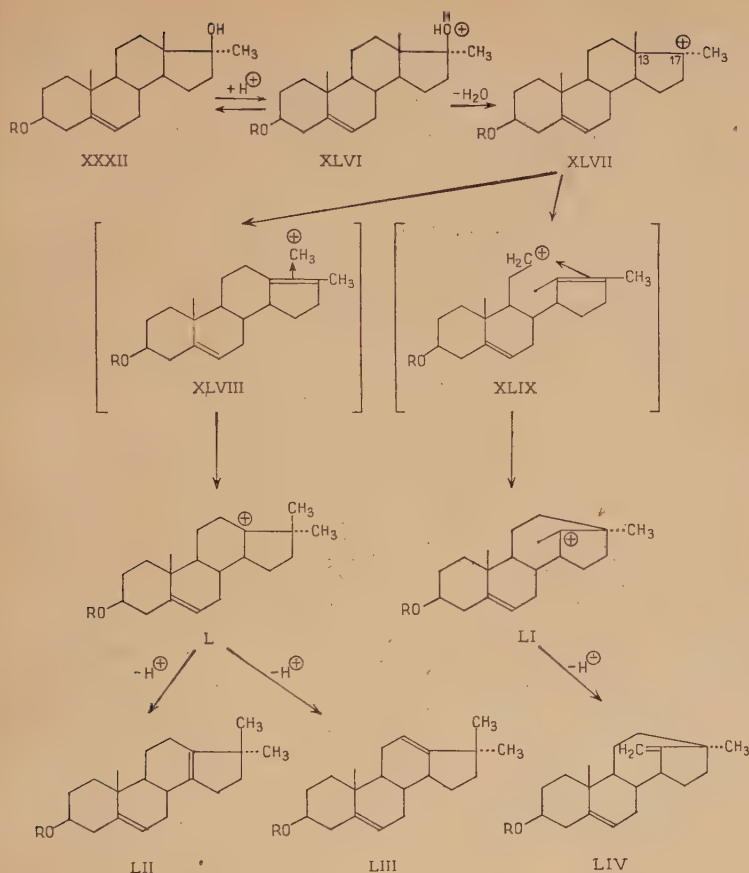
^(*) H. REICH, M. SUTTER et T. REICHSTEIN, *Helv.*, 1940, **23**, 170.

⁽⁷²⁾ A. BUTENANDT, J. SCHMIDT-THOMÉ et H. PAUL, *B.* 1938, **71**, 1313.

⁽⁷³⁾ L'étude spectrale infra-rouge de ces diènes non conjugués pourrait être complétée par celle des spectres ultra-violet (2.050-2.250 Å) qui a été récemment approfondie dans le groupe des stérols : P. BLADON, H. B. HENBEST et G. W. WOOD, *Soc.*, 1952, 2737.

⁽⁷⁴⁾ La déshydratation du dihydroxy-3 β , 17 α méthyl-17 $\alpha\beta$ D-homo-androstène-5 conduit également à un $\Delta_{5,17}$ -diène, L. RUZICKA, N. WAHBA, P. Th. HERZIG et H. HEUSSER, *B.* 1952, **85**, 491.

⁽⁷⁵⁾ Voir, par exemple, I. SALAMON, *Helv.*, 1949, **32**, 1300.



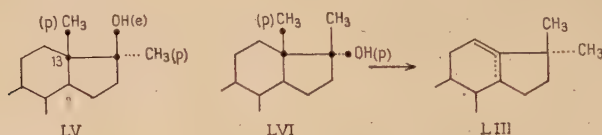
complète conduit à un composé différent de (XLIIb). Il s'agit donc vraisemblablement d'un produit de transposition rétro-pinacolique. Les théories électroniques permettent d'examiner plus clairement les divers aspects de cette déshydratation (*). Le carbinol de départ (XXXII) prend réversiblement un proton pour donner l'ion oxonium (XLVI) qui par perte d'eau devient un cation carbo-nium (XLVII). Ce cation conduit par perte d'un proton aux diènes (XL) et (XLI) déjà examinés plus haut. Mais si dans le cation carbo-nium (XLVII), la double liaison se forme aux carbones 13-17, deux différents complexes π ⁽⁷⁶⁾ peuvent alors résulter : (XLVIII) et (XLIX)

(*) Je tiens ici à remercier vivement M. A. ESCHENMOSER pour la discussion théorique de ce sujet.

⁽⁷⁶⁾ M. J. S. DEWAR, *Electronic Theory of organic Chemistry*, Oxford, 1949.

conduisant respectivement aux ions carboniums (L) et (LI). Parmi ces deux derniers ions théoriquement possibles, seul le cation (L) paraît vraisemblable alors que l'autre, par perte d'un proton selon la règle de Bredt ⁽⁷⁷⁾, conduit à un squelette (LIV) assez extraordinaire et jamais encore rencontré auparavant. Le cation (L) permet par perte d'un proton d'aboutir aux deux substances (LII) et (LIII), le diène (LIII) paraissant le plus probable ^(78, 79).

Le côté stéréochimique de la question peut être examiné à la lumière des théories modernes de O. Hassel et ses collaborateurs ⁽⁸⁰⁾, C. W. Beckett, K. S. Pitzer et R. Spitzer ⁽⁸¹⁾, D. H. R. Barton ⁽⁸²⁾ et C. W. Shoppee ⁽⁸³⁾ relativement aux liaisons polaires et équatoriales. Le groupement méthyle issu du carbone 13 étant polaire et le groupe hydroxy-17 β ayant un aspect équatorial, les quatre centres soulignés dans la formule (LV) ne sont pas dans un même plan, ce qui expli-



querait le résultat de la déshydratation douce par l'oxychlorure de phosphore et la pyridine ne donnant pas de réarrangement (*). Si ce dernier semble avoir lieu partiellement au cours de la déshydratation par l'anhydride acétique chaud, il faudrait supposer une isomérisation partielle au carbone 17, donnant un groupement hydroxy-17 α , à caractère polaire (LVI) permettant le réarrangement. Selon P. D. Bartlett ⁽⁸⁴⁾ ce réarrangement serait d'autant plus facile que le groupement méthyle migrateur arriverait par un mouvement simple sur l'atome de carbone 17 adjacent du côté opposé au groupement

⁽⁷⁷⁾ Une revue d'ensemble sur la règle de Bredt a été publiée par F. S. Fawcett, *Chem. Reviews*, 1950, **47**, 219.

⁽⁷⁸⁾ Pour des cas analogues de transposition rétro-pinacolique dans la série des stérols, voir : H. Kagi et K. Miescher, *Helv.*, 1939, **22**, 683 ; U. Westphal, Yin-Lin Wang et H. Hellmann, *B.* 1939, **72**, 1233 ; D. Magrath, D. S. Morris, V. Petrow et R. Royer, *Soc.*, 1950, 2393.

⁽⁷⁹⁾ K. Miescher et H. Kagi, *Helv.*, 1949, **32**, 761.

⁽⁸⁰⁾ O. Bastiansen et O. Hassel, *Nature*, 1946, **157**, 765 ; O. Hassel et H. Vier-voll, *Acta Chem. Scand.*, 1947, **1**, 149 ; O. Hassel et B. Ottar, *ibid.*, 1947, **1**, 929.

⁽⁸¹⁾ C. W. Beckett, K. S. Pitzer et R. Spitzer, *Am. Soc.*, 1947, **69**, 977, 2488.

⁽⁸²⁾ D. H. R. Barton, *Exper.*, 1950, **6**, 316.

⁽⁸³⁾ C. W. Shoppee, *Chem. and Ind.*, 1952, 86.

(*) D. Y. Curtin et ses collaborateurs, *Am. Soc.*, 1950, **72**, 961 ; 1951, **73**, 992, 3453, signalent que dans un réarrangement du type pinacolique, les groupes migrateurs et les deux atomes de carbone adjacents doivent être dans un même plan avec les groupes en position trans.

⁽⁸⁴⁾ P. D. Bartlett et A. Bavley, *Am. Soc.*, 1938, **60**, 2416.

hydroxyle qui sera éliminé. Ce mécanisme est en accord avec le fait que des hydroxy-17 α stéroïdes sont connus pour donner lieu à la transposition rétro-pinacolique ⁽⁷⁹⁾.

CHAPITRE III

SÉRIE DU HYDROXY-5 α PREGNANE

Après avoir étudié précédemment l'effet de l'introduction d'un groupement hydroxyle au carbone 5 des principales hormones androgènes, il devient important de vérifier la généralité de cet effet dans d'autres séries d'hormones comme celles du corps jaune et des capsules surrénales dont deux représentants sont étudiés dans le présent chapitre : la progestérone et la désoxy-11 corticostérone.

§ 1. — Hydroxy-5 α pregnandione-3,20.

Partant de la prégnène-5 ol-3 β one-20 (LVIIa) ou de son acétate (LVIIb), on peut obtenir depuis longtemps par action des peracides les époxydes-5,6 α correspondants (LXa et b) ⁽⁸⁵⁾. Le rendement moyen de ces réactions (35-45 o/o) est vraisemblablement dû à la formation secondaire non seulement de l'époxyde 5,6 β mais encore de produits résultant par oxydation de la chaîne latérale. Cette transformation d'acétyl-17 stéroïdes en acétoxy-17 stéroïdes, d'abord réalisée par R. E. Marker et ses collaborateurs ⁽⁸⁶⁾ à l'aide de persulfates, a été en effet longuement étudiée par de nombreux auteurs ⁽⁸⁷⁾ qui l'appliquèrent quantitativement à l'aide d'acide perbenzoïque. Les époxydes (LX a et b) sont ensuite hydrogénés catalytiquement dans l'acide acétique et en présence de platine pour donner après absorption de deux molécules d'hydrogène le triol (LXIa) et le 3-monoacétate correspondant (LXIb).

⁽⁸⁵⁾ M. EHRENSTEIN et T. O. STEVENS, *J. org. Chem.*, 1941, **6**, 908.

⁽⁸⁶⁾ R. E. MARKER et ses collaborateurs, *Am. Soc.*, 1940, **62**, 525, 650, 2543, 2621, 3003.

⁽⁸⁷⁾ L. H. SARETT, *Am. Soc.*, 1947, **69**, 2899 ; H. HEUSSER, K. EICHENBERGER et A. B. KULKARNI, *Helv.*, 1949, **32**, 2145 ; K. MIESCHER et P. WIELAND, *Helv.*, 1949, **32**, 1768 ; P. WIELAND et K. MIESCHER, *Helv.*, 1949, **32**, 1922 ; T. F. GALLAGHER et T. H. KRITCHEVSKY, *Am. Soc.*, 1950, **72**, 882 ; R. B. TURNER, *ibid.*, 1950, **72**, 878 ; C. W. SHOPPEE, D. G. LEWIS et J. ELKS, *Chem. et Ind.*, 1950, 454 ; S. L. FRIESS et R. PINSON, *Am. Soc.*, 1952, **74**, 1302.

Comme dans le cas de l'acétoxy-3 β -époxy-5,6 α -androstano-17 (XXI) où il a été possible de réaliser une hydrogénation partielle ⁽⁴⁴⁾, une réduction analogue est tentée chez l'époxyde (LXb) dont l'hydrogénation dans l'acide acétique en présence de platine et interrompue après absorption d'une molécule d'hydrogène, ne donne finalement pas de résultat satisfaisant. Le triol (LXIa) et le 3-monoacétate (LXIb) conduisent tous deux par acétylation au même 3,20-diacétate (LXIc) qui peut être partiellement saponifié à l'aide du bicarbonate de potassium dans le méthanol dilué pour donner le 20-monoacétate (LXIc).

Selon L. H. Sarett ⁽⁸⁸⁾, l'hydrogénation catalytique d'un dicéto-11,20 pregnane a lieu sélectivement au carbone 20 pour fournir principalement un épimère du 11-céto hydroxy-20 pregnane qui est la forme β d'après la nomenclature de L. F. Fieser et M. Fieser ⁽⁸⁹⁾, la forme α étant toujours en quantité mineure ⁽⁹⁰⁾. Dans le cas des substances (LXI a, b, c et d) il doit donc s'agir d'un pregnantriol-3 β ,5 α ,20 β et de ses dérivés acétylés. L'assignation de la configuration β à l'hydroxyle en position 20 est de plus confirmée par examen de la variation de rotation moléculaire subie par ces hydroxy-20 β pregnanes au cours de leur acétylation. A la suite en effet des travaux de K. Freudenberg ⁽⁹¹⁾, S. Bernstein, E. J. Wilson et E. S. Wallis ⁽⁹²⁾ et de Pl. A. Plattner et H. Heusser ⁽⁹³⁾, D. H. R. Barton a longuement étudié la différence de rotation moléculaire entre un carbinol donné et son acétate, pour montrer que cette différence présente une certaine régularité caractéristique dans chaque famille de stérols en restant indépendante de la présence ou de l'absence d'autres centres asymétriques pourvu qu'ils soient suffisamment éloignés du groupement alcool ou acétate en question ⁽⁹⁴⁾. Cette méthode de différence de rotation moléculaire a été généralisée par W. Klyne en vue de corrélation stéréochimique entre les stéroïdes et les triterpènes ⁽⁹⁵⁾. Dans le cas des acétoxy-20 β et hydroxy-20 β pregnanes, il a été établi que la différence des rotations moléculaires est positive alors

⁽⁸⁸⁾ L. H. SARETT, *Am. Soc.*, 1948, **70**, 1690 ; 1949, **71**, 1169, 1175.

⁽⁸⁹⁾ L. F. FIESER et M. FIESER, *Exper.*, 1948, **4**, 285.

⁽⁹⁰⁾ Si, par contre, un céto-20 pregnane est réduit par le sodium et l'alcool, un hydroxy-20 α pregnane est alors obtenu : W. KLYNE et D. H. R. BARTON, *Am. Soc.*, 1949, **71**, 1500.

Cette différence de comportement du groupement cétonique en 20 des stéroïdes vis-à-vis des agents de réduction est à rapprocher d'un phénomène analogue concernant le groupement cétonique en position 11 : H. HEUSSER, R. ANLIKER et O. JEGER, *Helv.*, 1952, **35**, 1537.

⁽⁹¹⁾ K. FREUDENBERG, *B.* 1933, **66**, 177.

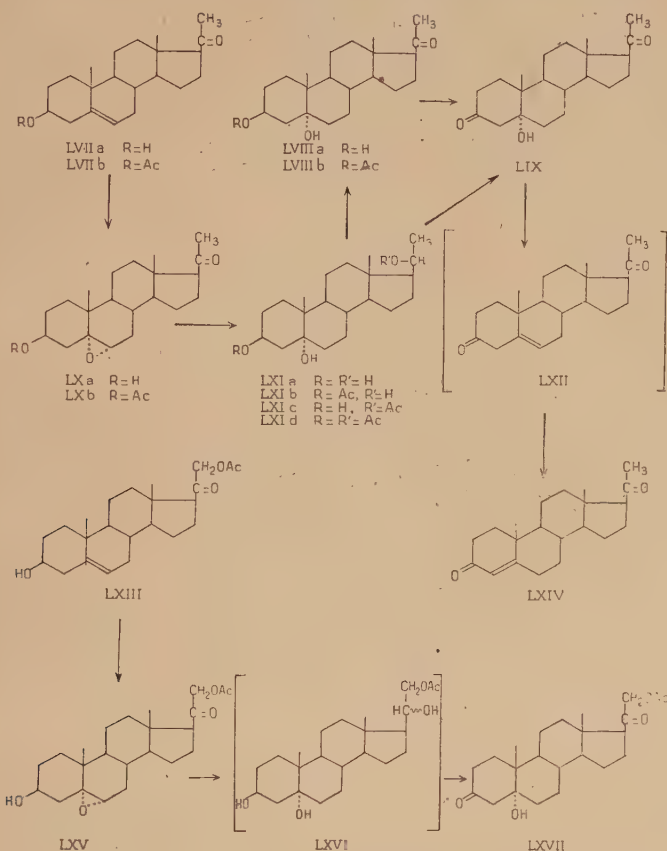
⁽⁹²⁾ S. BERNSTEIN, E. J. WILSON et E. S. WALLIS, *J. Org. Chem.*, 1942, **7**, 103.

⁽⁹³⁾ Pl. A. PLATTNER et H. HEUSSER, *Helv.*, 1944, **27**, 748.

⁽⁹⁴⁾ D. H. R. BARTON, *Soc.*, 1945, 813 ; 1946, 512, 1116.

⁽⁹⁵⁾ W. KLYNE, *Soc.*, 1952, 2917.

que dans le cas des dérivés-20 α elle est négative^(88, 89, 96). Le tableau suivant expose les valeurs obtenues pour le prégnantriol-3 β ,5 α ,20 β , l'acétoxy-3 β prégnandiol-5 α ,20 β et leurs 20-acétates⁽⁹⁷⁾.



Composé	$[M]_D$	$[M]_D$	Δ
	hydroxy-20	acétoxy-20	
Prégnantriol-3 β ,5 α ,20 β	+ 128 (pyridine)	+ 147 (chloroforme)	+ 19
Acétoxy-3 β prégnandiol-5 α ,20 β	- 56 (chloroforme)	+ 76 (chloroforme)	+ 132

⁽⁸⁸⁾ P. WIELAND et K. MIESCHER, *Helv.*, 1949, **32**, 1922.

⁽⁹⁷⁾ Il y a lieu de noter ici une étude récente de spectroscopie infra-rouge permettant de déterminer la structure stéréochimique de la chaîne latérale des stéroïdes à 21 atomes de carbone : R. N. JONES, P. HUMPHRIES, F. HERLING et KONRAD DOBRINER, *Am. Soc.*, 1952, **74**, 2820.

Le 3-mono-acétate (LXIb) conduit par oxydation à l'acétoxy-3 β pregnanol-5 α one-20 (LVIIIb) qui est saponifiée en diolone correspondante (LVIIIa). Une nouvelle oxydation de cette diolone permet finalement d'obtenir le produit cherché : l'hydroxy-5 α pregnandione-3,20 (LIX) qui résulte aussi plus simplement par double oxydation directe du triol (LXIa). La déshydratation alcaline de cette β -hydroxy-cétone n'a pas été tentée ici en raison de l'isomérisation de la chaîne latérale qui pourrait avoir lieu en même temps⁽⁹⁸⁾. Il a donc semblé préférable d'opérer par simple distillation répétée sous vide de la trompe à eau, ce qui permet une température plus élevée car cette substance (LIX) sublime facilement et sans décomposition à 250° sous haut vide⁽⁹⁹⁾. La déshydratation étant réalisée dans ces conditions conduit après chromatographie à une substance F = 145°-155° difficile à purifier mais dont la solution méthanolique brièvement chauffée avec quelques gouttes d'acide sulfurique dilué permet d'obtenir facilement la progestérone F = 127° (LXIV). La substance F = 145°-155° serait donc bien une forme impure de la prégène-5 dione-3,20 (LXII) qui a été déjà préparée à l'état pur (F = 160°) selon une autre méthode et qui est également isomérisée en progestérone par les acides⁽¹⁰⁰⁾.

La substance (LIX) testée selon G. W. Corner et W. M. Allen⁽¹⁰³⁾ est plus de dix fois moins active que la progestérone (*). Cette très faible activité gestagène est en accord avec celles des androgènes obtenus aux chapitres I et II. Les β -hydroxy-cétones avec les cycles A et B en position trans présentent ainsi en général de très faibles activités physiologiques bien qu'elles puissent être considérées avec une grande vraisemblance chimique comme des précurseurs d'hormones avec fonction cétone α,β -éthylénique au cycle A (**).

§ 2. — Hydroxy-5 α acétoxy-21 pregnandione-3,20 (**).

L'oxydation de l'acétoxy-21 prégène-5 ol-3 β one-20 (LXIII) à l'aide d'acide perbenzoïque a été déjà faite par M. Ehrenstein⁽¹⁰¹⁾ qui

⁽⁹⁸⁾ A. BUTENANDT et L. MAMOLI, *B.* 1935, **68**, 1847 ; A. BUTENANDT et G. FLEISCHER, *ibid.*, 1937, **70**, 96.

⁽⁹⁹⁾ Il suffit quelquefois de distiller sous haut vide pour déshydrater certaines β -hydroxy-cétones : Pl. A. PLATTNER, H. HEUSSER et A. B. KULKARNI, *Helv.*, 1948, **31**, 1822.

⁽¹⁰⁰⁾ U. WESTPHAL et J. SCHMIDT-THOMÉ, *B.* 1936, **69**, 889.

(*) Je remercie vivement la Firme Ciba S. A., Bâle, d'avoir bien voulu prendre en charge les essais biologiques.

(**) Étant donnée la grande sélectivité stéréochimique de la nature vis-à-vis des substances à propriétés hormonales, il serait intéressant d'examiner les activités physiologiques des céto-3 hydroxy-5 β stéroïdes avec les cycles A et B en position cis.

(***) Avec la collaboration de R. M. LEMMON, Ph. D. et de R. WOLFF, travail de diplôme, E. P. F., 1951.

⁽¹⁰¹⁾ M. EHRENSTEIN, *J. Org. Chem.*, 1941, **6**, 626.

obtient l'époxyde 5,6 α (LXV), $F = 195-197^{\circ}$. Nous avons repris cette oxydation avec l'acide monoperphthalique et avons facilement obtenu un époxyde $F = 203^{\circ}-204^{\circ}$, qui est hydrogéné catalytiquement dans l'acide acétique glacial en présence d'oxyde de platine pour conduire après absorption de deux molécules d'hydrogène à un mélange de triols (LXVI) ⁽¹⁰²⁾. Une solution de ce mélange dans le chlorure de méthylène directement oxydée par une solution de trioxyde de chrome dans l'acide acétique, permet d'obtenir avec un mauvais rendement une substance dont l'analyse correspond bien à la formule brute du produit cherché (LXVII).

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Les points de fusion sont corrigés et ont été déterminés dans des capillaires scellés sous vide.

Les pouvoirs rotatoires ont été mesurés dans un tube de 1 dm. de longueur.

Pour analyses, les substances décrites au cours de cette partie expérimentale ont toujours été recristallisées une fois supplémentaire et ont été séchées sous vide élevé, à des températures variant selon les cas entre 20° et 80°, pendant plusieurs jours. Les analyses ont été faites par M. W. Manser au laboratoire de micro-analyse de l'Ecole Polytechnique Fédérale.

Les spectres ultra-violetes ont été déterminés en solution alcoolique à l'aide d'un appareil Beckmann sous la direction de M. O. Häfliger et les spectres infra-rouges par M. Hübscher au moyen d'un spectrophotomètre « double beam » Baird sous la direction de M. le Professeur Hs. H. Günthard.

CHAPITRE PREMIER

DÉRIVÉS DE LA DIHYDROXY-5,17 β ANDROSTANONE-3

Androstantriol-3 β ,5,17 β (XXV). — Une solution de 725 mg. d'acétoxy-3 β époxy-5,6 α androstanone-17 (XXI) ^(12, 44) dans 40 cm³ de tétrahydro-furanne absolu est ajoutée peu à peu à une suspension de 750 mg. d'hydruure de lithium-aluminium dans 50 cm³ d'éther absolu mécaniquement agitée. Le mélange réactionnel est ensuite chauffé à reflux pendant 1 heure et est abandonné pendant la nuit à

⁽¹⁰²⁾ Un des triacétates correspondant au triol (LXVI) avait déjà été isolé par L. RUZICKA, Pl. A. PLATTNER, H. HEUSSER et O. ERNST, *Helv.*, 1946, **29**, 248.

⁽¹⁰³⁾ G. W. CORNER et W. M. ALLEN, *Am. J. Physiol.*, 1929, **88**, 326.

la température ambiante. L'excès de réactif est finalement détruit avec précaution par addition d'acétate d'éthyle. On traite ensuite par l'acide sulfurique dilué et on extrait trois fois par l'éther. Les phases étherées traitées de la manière habituelle permirent d'obtenir après recristallisation de l'acétone-hexane 550 mg. de cristaux, $F = 182^{\circ}$ - 185° . Après trois nouvelles recristallisations, le point de fusion se stabilise à 194° - 195° .

Il ne fut pas possible d'obtenir une analyse exacte de ce composé.

$$[\alpha]_D^{49} = +401 \quad (c = 1,445 \text{ dans le dioxanne}).$$

3-monoacétate (XXVI). — Ce composé fut obtenu par hydrogénation de l'époxyde (XXI) dans l'acide acétique en présence d'oxyde de platine selon L. Ruzicka et A. C. Muhr (⁴⁴), $F = 190^{\circ}5$ - $192^{\circ}5$.

3,17-diacétate (XXVIIa). — Une solution de 283 mg. de triol (XXV) dans 10 cm³ de pyridine est traitée par 5 cm³ d'anhydride acétique et abandonnée pendant la nuit à 20° . Après traitement habituel du mélange réactionnel, le produit brut est recristallisé de l'éther-éther de pétrole pour donner 260 mg. d'aiguilles fusibles à 174° - 176° . Après deux recristallisations de l'acétone-hexane, $F = 180^{\circ}$ - 181° .

$$[\alpha]_D^{48} = -100 \quad (c = 0,640 \text{ dans le chloroforme}).$$

3,711 mg. subst. ont donné 9,534 mg. CO₂ et 3,097 mg. H₂O.

Anal. C₂₃H₃₆O₅ : Calc. o/o : C, 70,37 ; H, 9,25. — Tr. : C, 70,11 ; H, 9,34.

50 mg. d'acétoxy-3 β androstandiol-5,17 β (XXVI) donnent par acétylation 20 mg. du même composé (XXVIIa), $F = 175^{\circ}$ - 176° .

3-acétate 17-benzoate (XXVIIb) (⁴⁵). — Une solution de 600 mg. d'acétoxy-3 β androstandiol-5,17 β (XXVI) dans du benzène est évaporée sous vide à 80° afin de sécher la substance qui est ensuite dissoute dans 15 cm³ de pyridine et traitée peu à peu à -10° par 2 g. de chlorure de benzoyle. Le mélange réactionnel est abandonné pendant la nuit à la température du laboratoire. Le traitement habituel permet d'isoler après cristallisation de l'acétone-hexane 365 mg. de prismes fusibles à 230° - 232° . La chromatographie des eaux-mères donne encore 120 mg. du même produit. Une nouvelle recristallisation stabilise le point de fusion à 233° - 235° .

$$[\alpha]_D^{23} = +408 \quad (c = 0,670 \text{ dans le chloroforme}).$$

3,602 mg. subst. ont donné 9,757 mg. CO₂ et 2,763 mg. H₂O.

Anal. C₂₈H₃₈O₅ : Calc. o/o : C, 73,98 ; H, 8,43. — Tr. : C, 73,92 ; H, 8,48.

17-monoacétate (XXVIIIa). — Une solution de 325 mg. de diacétoxy-3 β ,17 β androstanol-5 (XXVIIa) dans 30 cm³ de méthanol est

chauffée pendant 1 heure à reflux avec une solution de 150 mg. de bicarbonate de sodium dans 5 cm³ d'eau. Le mélange réactionnel est traité de la manière habituelle par dilution à l'eau et extractions à l'éther. Le produit brut ainsi obtenu donne après cristallisation du méthanol 125 mg. d'aiguilles fusibles à 212°-218°. Une nouvelle recristallisation stabilise le point de fusion à 222°-224°.

$$[\alpha]_D^{21} = -103 \quad (c = 0,689 \text{ dans le chloroforme}).$$

3,706 mg. subst. ont donné 9,761 mg. CO₂ et 3,238 mg. H₂O.

Anal. C₂₁H₃₄O₄ : Calc. o/o : C, 71,96; H, 9,78. — Tr. : C, 71,88; H, 9,78.

17-monobenzoate (XXVIIIb) (⁴⁸). — Une solution d'acétoxy-3 β benzoxy-17 β androstanol-5 (XXVIIb) (200 mg.) dans 30 cm³ de méthanol est chauffée à reflux pendant 2 heures avec une solution de 150 mg. de bicarbonate de sodium dans 5 cm³ d'eau. En concentrant la solution sous vide, le produit de saponification (XXVIIIb) cristallise sous forme d'aiguilles qui sont filtrées (135 mg.) et bien lavées à l'eau, F = 247°-249°, après cristallisation de l'acétone-hexane.

$$[\alpha]_D^{19} = +47,7 \quad (c = 0,66 \text{ dans le chloroforme}).$$

3,590 mg. subst. ont donné 9,940 mg. CO₂ et 2,850 mg. H₂O.

Anal. C₂₆H₃₆O₄ : Calc. o/o : C, 75,69; H, 8,80. — Tr. : C, 75,56; H, 8,89.

Dihydroxy-3 β ,5 androstanone-17 (XXIV). — Une solution de 150 mg. d'androstantriol-3 β ,5,17 β (XXV) dans 25 cm³ de benzène est mécaniquement agitée à 20° en étant additionnée 4 fois par intervalles de 3 heures de 5 cm³ d'une solution composée de 5 cm³ d'eau et de 15 cm³ d'une solution de trioxyde de chrome dans l'acide acétique (contenu : 8,8 mg. d'oxygène actif). Après addition de la dernière portion, le mélange réactionnel est agité pendant la nuit et finalement traité de la manière habituelle. Le produit brut recristallisé de l'acétone livre 50 mg. de fines aiguilles fusibles à 250°-260°. Après trois recristallisations, F = 265°-268°.

$$[\alpha]_D^{19} = +1130 \quad (c = 1,193 \text{ dans la pyridine}).$$

3,724 mg. subst. ont donné 10,154 mg. CO₂ et 3,255 mg. H₂O.

Anal. C₁₉H₃₀O₃ : Calc. o/o : C, 74,47; H, 9,87. — Tr. : C, 74,40; H, 9,78.

Un échantillon de point de fusion un peu plus élevé peut être obtenu par saponification de l'acétoxy-3 β androstanol-5 one-17 (XXIII) à l'aide d'une solution de potasse dans le méthanol à 5 o/o. Recristallisé deux fois de l'acétone, cet échantillon fond à 275°-277° et ne donne pas de dépression du point de fusion ni avec le produit d'oxydation partielle décrit plus haut ni avec un échantillon authentique (⁴⁴).

Les spectres d'absorption infra-rouges de ces deux substances se révélèrent également identiques.

Hydroxy-5 androstandione-3,17 (XXII). — Une suspension de 160 mg. d'androstantriol-3 β ,5,17 β (XXV) dans 30 cm³ de benzène est traitée par une solution de trioxyde de chrome dans 5 cm³ d'eau et 18 cm³ d'acide acétique (contenu : 35,1 mg. d'oxygène actif). Le mélange réactionnel est bien agité pendant 24 heures et finalement traité de la manière habituelle. Les 130 mg. de produit brut ainsi obtenu donnent après cristallisation du méthanol ou de l'acétone-hexane 80 mg. d'aiguilles fusibles à 212°-213°.

$$[\alpha]_D^{24} = + 114^{\circ} \quad (c = 0,705 \text{ dans le chloroforme}).$$

3,622 mg. subst. ont donné 9,958 mg. CO₂ et 3,020 mg. H₂O.

Anal. C₁₉H₂₈O₃ : Calc. o/o : C, 74,96 ; H, 9,27. — Tr. : C, 75,03 ; H, 9,33.

Acétoxy-17 β androstanol-5 one-3 (XXXIb). — Une solution de 140 mg. d'acétoxy-17 β androstandiol-3 β ,5 (XXVIIIa) dans 20 cm³ de benzène est bien agitée pendant 50 heures avec 5 cm³ d'eau et 16,5 cm³ d'une solution de trioxyde de chrome dans l'acide acétique (contenu : 17,5 mg. d'oxygène actif). Le traitement habituel permet d'isoler après cristallisation de l'acétone-hexane des aiguilles (90 mg.) ou du méthanol des plaques fusibles à 220°-222°. Une nouvelle recristallisation élève le point de fusion à 223°-225°.

$$[\alpha]_D^{21} = + 29^{\circ}1 \quad (c = 1,102 \text{ dans le chloroforme}).$$

3,650 mg. subst. ont donné 9,635 mg. CO₂ et 2,972 mg. H₂O.

Anal. C₂₁H₃₂O₄ : Calc. o/o : C, 72,38 ; H, 9,26. — Tr. : C, 72,04 ; H, 9,11.

Benzoxy-17 β androstanol-5 one-3 (XXXIc) (¹⁸). — Une suspension de 100 mg. du monobenzoate (XXVIIIb) dans 25 cm³ de benzène est oxydée dans un système à deux phases comme dans le cas de l'acétate (XXVIIIa). Le produit brut ainsi obtenu donne après cristallisation du méthanol aqueux 80 mg. de paillettes fusibles à 218°-220°. Une nouvelle recristallisation du méthanol élève le point de fusion à 223°-224°.

$$[\alpha]_D^{20} = + 79^{\circ} \quad (c = 0,988 \text{ dans le chloroforme}).$$

3,648 mg. subst. ont donné 10,132 mg. CO₂ et 2,765 mg. H₂O.

Anal. C₂₆H₃₄O₄ : Calc. o/o : C, 76,06 ; H, 8,35. — Tr. : C, 75,79 ; H, 8,48.

Testostérone (XXXa). — Une solution de 40 mg. d'acétoxy-17 β androstanol-5 one-3 (XXXIb) dans 20 cm³ de méthanol est additionnée d'une solution de 50 mg. de carbonate de potassium dans

2 cm³ d'eau. Le mélange réactionnel est abandonné pendant 5 jours à la température du laboratoire et finalement traité de la manière habituelle à l'aide de l'éther. Le produit brut recristallisé deux fois de l'acétone-hexane permet d'obtenir 20 mg. de testostérone (XXXa) fusible à 150°-151°5. Une nouvelle recristallisation stabilise le point de fusion à 151°-152°.

$$[\alpha]_D^{21} = + 117^{\circ} \quad (c = 0,747 \text{ dans le chloroforme}).$$

3,462 mg. subst. ont donné 10,020 mg. CO₂ et 3,004 mg. H₂O.

Anal. C₁₉H₂₈O₂ : Calc. o/o : C, 79,12; H, 9,79. — Tr. : C, 78,98; H, 9,71.

Un traitement analogue de l'acétate (XXXIb) pendant 12 heures avec de la potasse méthanolique à 4,2 o/o au lieu de carbonate de potassium conduit au même résultat.

Benzoate de testostérone (XXXc). — Une solution de 100 mg. de benzoxy-17β androstanol-5 one-3 (XXXIc) dans 50 cm³ de méthanol est traitée par une solution de 150 mg. de potasse dans 2 cm³ d'eau et 10 cm³ de méthanol pendant 48 heures à 20° sous atmosphère d'azote. Le traitement habituel donne 90 mg. de produit brut qui recristallisé deux fois du méthanol dilué permet d'obtenir 40 mg. de prismes F = 190°-192° qui ne donnent pas de dépression du point de fusion avec un échantillon authentique.

$$[\alpha]_D^{19} = + 170^{\circ} \quad (c = 0,660 \text{ dans le chloroforme}).$$

3,637 mg. subst. ont donné 10,602 mg. CO₂ et 2,698 mg. H₂O.

Anal. C₂₆H₃₂O₃ : Calc. o/o : C, 79,55; H, 8,22. — Tr. : C, 79,55; H, 8,30.

Acétate de testostérone (XXXb). — Par traitement de l'acétoxy-17β androstanol-5 one-3 (XXXIb) avec le réactif T de Girard.

Une solution de 50 mg. d'acétoxy-17β androstanol-5 one-3 (XXXIb) dans 7 cm³ de méthanol est chauffée pendant 1 heure avec 60 mg. de réactif T pur de Girard et 0,3 cm³ d'acide acétique. Le mélange réactionnel refroidi à 0° est traité avec une solution glacée de 250 mg. de carbonate de sodium dans 30 cm³ d'eau et extrait 5 fois par l'éther. Les extraits étherés n'abandonnent aucun résidu après traitement habituel. La phase aqueuse est traitée avec 2 cm³ d'acide sulfurique 2*n* pendant 40 heures et finalement extraite à l'éther. Les 50 mg. de produit brut ainsi obtenu donnent après cristallisation de l'acétone-hexane 15 mg. de matière première F = 224°-225°5. Les eaux-mères sont chromatographiées sur alumine (activité IV).

Les premières fractions éluées à l'aide d'éther de pétrole et d'éther de pétrole-benzène (29 mg.) donnent après cristallisation du méthanol aqueux des aiguilles fusibles à 138°-140° ne donnant pas de dépression du point de fusion par mélange avec un échantillon authentique

d'acétate de testostérone. Les fractions éluées avec le benzène-éther et l'éther permettent finalement de recueillir encore 4 mg. de matière première $F = 216^{\circ}\text{--}218^{\circ}$.

CHAPITRE II

§ 1. — Synthèses de la méthyl-17 α dihydroxy-5,17 androstanone-3 et de son 17-mono-acétate.

Méthyl-17 α époxy-5,6 α androstandiol-3 β ,17 (XXXVa). — Une solution de 608 mg. de méthyl-17 α androstène-5 diol-3 β ,17 (XXXIIa) dans un mélange de 25 cm³ de chloroforme et de 50 cm³ d'éther absolu est traitée à -10° par 6 cm³ d'une solution étherée d'acide monoperphthalique contenant 7,1 mg. d'oxygène actif par centimètre cube. Le mélange réactionnel est abandonné pendant 12 heures à -10° , pendant 24 heures à 0° et finalement pendant 2 jours à 20° . Les cristaux qui se sont séparés entre temps sont essorés, lavés avec une solution aqueuse de bicarbonate de sodium, avec de l'eau et finalement séchés avec du benzène à chaud sous vide. Deux recrystallisations de l'acétate d'éthyle permettent ensuite d'obtenir 250 mg. de prismes fusibles à $241^{\circ}\text{--}242^{\circ}$. Deux nouvelles recrystallisations stabilisent le point de fusion à $245^{\circ}\text{--}247^{\circ}$.

$$[\alpha]_D^{19} = -64^{\circ} \quad (c = 1,351 \text{ dans la pyridine}).$$

3,832 mg. subst. ont donné 10,474 mg. CO₂ et 3,385 mg. H₂O.

Anal. C₂₀H₃₂O₃; Calc. o/o : C, 74,95; H, 10,07. — Tr. : C, 74,59; H, 9,88.

La saponification d'une solution de 160 mg. du 3-mono-acétate (XXXVb) décrit plus bas ($F = 164^{\circ}\text{--}165^{\circ}$, $[\alpha]_D^{20} = -86^{\circ}$) dans 15 cm³ de méthanol avec 180 mg. de carbonate de potassium et 3 cm³ d'eau pendant 16 heures à 20° , conduit après traitement habituel et cristallisations du méthanol-acétate d'éthyle à 105 mg. du même méthyl-17 α époxy-5,6 α androstandiol-3 β ,17 (XXXVa), $F = 245^{\circ}\text{--}246^{\circ}$, $[\alpha]_D^{20} = -63^{\circ}$ ($c = 1,051$ dans la pyridine).

3-mono-acétate (XXXVb). — Une solution de 940 mg. de méthyl-17 α acétoxy-3 β androstène-5 ol-17 (XXXIIb) dans 40 cm³ d'éther absolu est oxydée par l'acide monoperphthalique comme dans le cas du diol (XXXIIa). Les 920 mg. de produit brut ainsi obtenu sont recrystallisés six fois de l'acétone-hexane pour donner 450 mg. d'aiguilles fusibles à $164^{\circ}\text{--}166^{\circ}$. Après deux nouvelles recrystallisations la substance fond à $167^{\circ}\text{--}168^{\circ}$.

$$[\alpha]_D^{20} = -86^{\circ} \quad (c = 1,704 \text{ dans le chloroforme}).$$

3,760 mg. subst. ont donné 10,031 mg. CO₂ et 3,202 mg. H₂O.

Anal. C₂₂H₃₄O₄ : Calc. o/o : C, 72,89; H, 9,46. — Tr. : C, 72,80; H, 9,53.

Ce même composé (XXXVb) peut être obtenu par acétylation de 90 mg. d'époxy-diol (XXXVa) à l'aide d'un mélange de 3 cm³ de pyridine et de 3 cm³ d'anhydride acétique à 20°. L'acétate brut ainsi obtenu (XXXVb) donne après filtration sur alumine et cristallisation de l'acétone-hexane, 45 mg. d'aiguilles fusibles à 164°-165°.

$$[\alpha]_D^{20} = -87^{\circ} \quad (c = 1,098 \text{ dans le chloroforme}).$$

Méthyl-17 α diacétoxy-3 β ,17 époxy-5,6 α androstane (XXXVc). — Une solution de 900 mg. de méthyl-17 α diacétoxy-3 β ,17 androstène-5 (XXXIIc) dans 40 cm³ d'éther absolu est traitée à — 10° par 25 cm³ d'une solution étherée d'acide monoperphthalique contenant 45,5 mg. d'oxygène actif. Le mélange réactionnel est abandonné pendant 24 heures à — 10°, ensuite pendant 24 heures à 0° et finalement pendant 12 heures à 20°. Les 910 mg. de produit brut obtenu après traitement habituel donnent après trois recristallisations de l'hexane 450 mg. d'aiguilles fusibles à 149°-152°. Une nouvelle recristallisation stabilise le point de fusion à 153°-154°.

$$[\alpha]_D^{20} = -70^{\circ} \quad (c = 0,855 \text{ dans le chloroforme}).$$

3,764 mg. subst. ont donné 9,796 mg. CO₂ et 3,011 mg. H₂O.

Anal. C₂₄H₃₆O₅ : Calc. o/o : C, 71,25; H, 8,97. — Tr. : C, 71,02; H, 8,92.

Méthyl-17 α diacétoxy-3 β ,17 époxy-5,6 α androstane (XXXVb). — 400 mg. d'eaux-mères de la préparation précédente d'époxyde-5,6 α (XXXVc) sont soumis à une cristallisation fractionnée d'abord de l'hexane puis du méthanol pour donner une fraction de 125 mg. de prismes fusibles à 155°-157°. Deux nouvelles recristallisations du méthanol stabilisent le point de fusion à 159°-160°. Cet époxyde, mélangé avec l'époxyde α (XXXVc), donne une dépression appréciable du point de fusion.

$$[\alpha]_D^{20} = -27^{\circ} \quad (c = 1,125 \text{ dans le chloroforme}).$$

3,666 mg. subst. ont donné 9,534 mg. CO₂ et 3,010 mg. H₂O.

Anal. C₂₄H₃₆O₅ : Calc. o/o : C, 71,25; H, 8,97. — Tr. : C, 70,97; H, 9,19.

Méthyl-17 α acétoxy-3 β androstantriol-5,6 β ,17 (XXXIII). — 375 mg. d'eaux-mères de la cristallisation de l'époxyde (XXXVb) sont dissous dans 25 cm³ d'acétone, traitées par 10 cm³ d'eau et 0,6 cm³ d'acide sulfurique à 10 o/o et abandonnées pendant 40 heures à 20°.

Le produit brut obtenu par traitement habituel donne après deux cristallisations de l'acétone-hexane 110 mg. d'aiguilles fusibles à 225°-226°. Une nouvelle recristallisation stabilise le point de fusion à 227°-229°.

$$[\alpha]_D^{49} = -55^{\circ} \quad (c = 1,069 \text{ dans le chloroforme}).$$

3,692 mg. subst. ont donné 9,383 mg. CO₂ et 3,152 mg. H₂O.

Anal. C₂₂H₃₆O₅ : Calc. o/o : C, 69,44; H, 9,54. — Tr. : C, 69,36; H, 9,55.

Le même composé peut être obtenu en laissant en contact les eaux-mères de (XXXVb) sur alumine (activité IV) pendant un certain temps, le triol (XXXIII) est élué par du benzène-éther et après cristallisation de l'acétone-hexane fond à 225°-227°.

Méthyl-17 α androstantriol-3 β ,5,17 (XXXVIIa).

a) *Par hydrogénation du méthyl-17 α époxy-5,6 α androstandiol-3 β ,17 (XXXVa).* — Une solution de 106 mg. d'époxyde (XXXVa) dans 15 cm³ d'acide acétique est agitée avec 25 mg. d'oxyde de platine en présence d'hydrogène. La quantité correspondante à une molécule d'hydrogène est absorbée après 45 minutes. Le traitement habituel donne après recristallisation de l'acétone-hexane 80 mg. d'aiguilles impures fusibles à 221°-227°. Quatre nouvelles recristallisations stabilisent le point de fusion à 236°-237°.

$$[\alpha]_D^{49} = +11^{\circ} \quad (c = 1,205 \text{ dans la pyridine}).$$

3,778 mg. subst. ont donné 10,308 mg. CO₂ et 3,578 mg. H₂O.

Anal. C₂₀H₃₄O₃ : Calc. o/o : C, 74,49; H, 10,63. — Tr. : C, 74,46; H, 10,60.

b) *Par saponification du méthyl-17 α acétoxy-3 β androstandiol-5,17 (XXXIVa).* — Une solution de 465 mg. de méthyl-17 α acétoxy-3 β androstandiol-5,17 (XXXIVa) brut dans 30 cm³ de méthanol est chauffée pendant 1 heure à reflux avec une solution de 160 mg. de bicarbonate de potassium dans 3 cm³ d'eau. Les 455 mg. de triol (XXXVIIa) brut obtenus après traitement habituel cristallisent de l'acétone-hexane pour donner 310 mg. d'aiguilles soyeuses fusibles à 229°-231°. Par une seconde recristallisation le point de fusion se stabilise à 236°-237° et ne donne pas de dépression par mélange avec la substance décrite au (a).

3-mono-acétate (XXXIVa). — Une solution de 365 mg. d'époxy-monoacétate (XXXVb) dans 25 cm³ d'acide acétique est hydrogénée en présence de 100 mg. d'oxyde de platine. La quantité d'hydrogène correspondant à une molécule est absorbée en 1 heure. Le traitement

habituel donne après cristallisation de l'acétone-hexane 240 mg. d'aiguilles trapues fusibles à 174°-177°. Deux nouvelles recristallisations stabilisent le point de fusion à 178°-180°.

$$[\alpha]_D^{19} = -25^{\circ} \quad (c = 0,913 \text{ dans le chloroforme}).$$

3,590 mg. subst. ont donné 9,524 mg. CO₂ et 3,198 mg. H₂O.

Anal. C₂₂H₃₆O₄ : Calc. o/o : C, 72,49 ; H, 9,96. — Tr. : C, 72,41 ; H, 9,97.

3,17-diacétate (XXXIVb). — Une solution de 300 mg. d'époxydiacétate (XXXVc) dans l'acide acétique est hydrogénée comme dans le cas du mono-acétate (XXXVb). Le produit brut ainsi obtenu donne après cristallisation de l'acétone-hexane 200 mg. d'aiguilles F = 177°-178°. Après filtration sur alumine et nouvelle recristallisation, la substance fond à 179°-180°.

$$[\alpha]_D^{19} = -16^{\circ} \quad (c = 0,925 \text{ dans le chloroforme}).$$

3,820 mg. subst. ont donné 9,937 mg. CO₂ et 3,239 mg. H₂O.

Anal. C₂₄H₃₈O₅ : Calc. o/o : C, 70,90 ; H, 9,42. — Tr. : C, 70,99 ; H, 9,49.

17-monoacétate (XXXVIIb). — Une solution de 190 mg. de diacétate (XXXIVb) dans 25 cm³ de méthanol est chauffée à reflux pendant 1 heure avec 110 mg. de bicarbonate de potassium et 2 cm³ d'eau. Le traitement habituel donne après recristallisation de l'acétone-hexane 120 mg. d'aiguilles F = 210°-211°. Une nouvelle recristallisation stabilise le point de fusion à 211°-212°.

$$[\alpha]_D^{19} = -7^{\circ} \quad (c = 1,494 \text{ dans le chloroforme}).$$

3,730 mg. subst. ont donné 9,877 mg. CO₂ et 3,304 mg. H₂O.

Anal. C₂₂H₃₆O₄ : Calc. o/o : C, 72,49 ; H, 9,96. — Tr. : C, 72,26 ; H, 9,91.

Méthyl-17 α androstandiol-5,17 one-3 (XXXVIIIa). — Une solution de 215 mg. de méthyl-17 α androstantriol-3 β ,5,17 (XXXVIIa) dans 20 cm³ d'acide acétique est traitée par 1,2 cm³ d'une solution de trioxyde de chrome dans l'acide acétique (contenant 11,2 mg. d'oxygène actif par centimètre cube). Le mélange réactionnel est abandonné pendant 16 heures à 20° et ensuite traité de la manière habituelle. Le produit brut permet après cristallisation de l'acétone-hexane d'obtenir 120 mg. d'aiguilles fusibles à 197°-200°. Après trois recristallisations ultérieures le point de fusion se stabilise à 203°-205°.

$$[\alpha]_D^{20} = +5^{\circ} \quad (c = 0,579 \text{ dans le chloroforme}).$$

Dans le cas de ce composé, il ne fut pas possible d'obtenir une analyse exacte.

17 *monoacétate* (XXXVIIIb). — 230 mg. de méthyl-17 α acétoxy-17 androstandiol-3 β ,5 (XXXVIIb) en solution dans l'acide acétique sont oxydés par du trioxyde de chrome comme dans le cas du composé (XXXVIIa). Le produit brut, recristallisé de l'acétone, donne 190 mg. d'aiguilles F = 225°-228°. Après deux nouvelles recristallisations, la substance fond à 229°-231°.

$$[\alpha]_D^{19} = + 21^{\circ} \quad (c = 0,761 \text{ dans le chloroforme}).$$

3,561 mg. subst. ont donné 9,504 mg. CO₂ et 3,043 mg. H₂O.

Anal. C₂₂H₃₄O₄ : Calc. o/o : C, 72,89 ; H, 9,46. — Tr. : C, 72,83 ; H, 9,57.

Méthyl-17 α testostérone (XXXIXa). — Un mélange de 60 mg. de méthyl-17 α androstandiol-5,17 one-3 (XXXVIIIa), 20 cm³ de méthanol et 4 cm³ d'une solution méthanolique de potasse à 4 o/o est abandonné pendant 12 heures à la température ordinaire. Le mélange réactionnel légèrement coloré en jaune donne après traitement habituel un produit brut qui est dissous dans le benzène et filtré à travers une petite colonne d'alumine (activité II-III). Après évaporation du benzène et cristallisation de l'hexane, on obtient 30 mg. d'aiguilles fusibles à 159°-161° et ne donnant pas de dépression du point de fusion avec un échantillon authentique de méthyl-17 α testostérone. Une nouvelle recristallisation stabilise le point de fusion à 162°-163°.

$$[\alpha]_D^{20} = + 83^{\circ} \quad (c = 0,532 \text{ dans le chloroforme}).$$

3,763 mg. subst. ont donné 10,918 mg. CO₂ et 3,338 mg. H₂O.

Anal. C₂₀H₃₀O₂ : Calc. o/o : C, 79,43 ; H, 10,00. — Tr. : C, 79,17 ; H, 9,93.

Acétate de méthyl-17 α testostérone (XXXIXb). — Un mélange de 72 mg. de méthyl-17 α acétoxy-17 androstanol-5 one-3 (XXXVIIIb), 70 mg. de carbonate de potassium, 20 cm³ de méthanol et 3 cm³ d'eau est abandonné pendant 2 jours à la température ordinaire. Le produit brut obtenu par traitement habituel donne après cristallisation de l'acétone-hexane 36 mg. de prismes, dont le point de fusion se stabilise à 172°-174° après une nouvelle recristallisation et ne donne pas de dépression par mélange avec un échantillon authentique d'acétate de méthyl-17 α testostérone.

$$[\alpha]_D^{20} = + 89^{\circ} \quad (c = 0,880 \text{ dans le chloroforme}).$$

3,630 mg. subst. ont donné 10,207 mg. CO₂ et 3,020 mg. H₂O.

Anal. C₂₂H₃₂O₃ : Calc. o/o : C, 76,70 ; H, 9,36. — Tr. : C, 76,74 ; H, 9,31.

§ 2. — Etude de la déshydratation du méthyl-17 α
dihydroxy-3 β ,17 androstène-5.

Méthyl-17 acétoxy-3 β androstadiène-5,16 (XL).

a) *Par traitement du 3-monoacétate (XXXIIb) avec l'oxychlorure de phosphore et la pyridine.* — Une solution de 550 mg. de méthyl-17 α acétoxy-3 β androstène-5 ol-17 (XXXIIb) dans 5 cm³ de pyridine est traitée à — 10° peu à peu par 0,7 cm³ d'oxychlorure de phosphore et abandonnée pendant la nuit à 20°. Le produit brut obtenu par traitement habituel est recristallisé huit fois du méthanol aqueux pour donner 130 mg. d'aiguilles fusibles à 133°-134°.

Pour analyse, une portion est recristallisée encore une fois et finalement sublimée à 100° sous haut vide; F = 134°-135°.

$$[\alpha]_D^{22} = -66^{\circ} \quad (c = 1,576 \text{ dans le chloroforme}).$$

3,718 mg. subst. ont donné 10,970 mg. CO₂ et 3,257 mg. H₂O.

Anal. C₂₂H₃₂O₂ : Calc. o/o : C, 80,44 ; H, 9,82. — Tr. : C, 80,52 ; H, 9,80.

b) *Par traitement du méthyl-17 α androstène-5 diol-3 β ,17 (XXXIIa) avec l'anhydride acétique et la pyridine.* — En vue de la préparation du méthyl-17 α diacétoxy-3 β ,17 androstène-5 (XXXIIc) (65), un mélange de 3,5 g. de diol (XXXIIa), 30 cm³ d'anhydride acétique et 5 cm³ de pyridine est chauffé pendant 30 minutes à reflux. Le produit brut obtenu après traitement habituel est ensuite soigneusement chromatographié sur 90 g. d'alumine (ou même davantage, ce qui est préférable) (activité I-II).

Les premières fractions éluées à l'éther de pétrole (500 mg.) donnent après deux recristallisations du méthanol aqueux 300 mg. de prismes fusibles à 55°-56°.

$$[\alpha]_D^{22} = -185^{\circ} \quad (c = 1,791 \text{ dans le chloroforme}).$$

3,618 mg. subst. ont donné 10,717 mg. CO₂ et 3,255 mg. H₂O.

Anal. C₂₂H₃₂O₂ : Calc. o/o : C, 80,44 ; H, 9,82. — Tr. : C, 80,84 ; H, 10,07.

Ce composé ne fut pas davantage étudié.

Les fractions éluées ultérieurement à l'éther de pétrole (190 mg.) donnent après cristallisation du méthanol aqueux des paillettes fusibles à 93°-94° qui ne donnent pas de dépression du point de fusion par mélange avec le méthène-17 acétoxy-3 β androstène-5 (XLI) obtenu plus bas.

Les fractions éluées à l'éther de pétrole-benzène (9 : 1) donnent 420 mg. de méthyl-17 acétoxy-3 β androstadiène-5,16 (XL) qui après

4 recristallisations du méthanol aqueux fond à 134°-135° et ne donne pas de dépression du point de fusion par mélange avec la substance obtenue au (a). Le diacétate (XXXIIC) est finalement élué à l'aide des mélanges éther de pétrole-benzène (4 : 1) et (1 : 1) et après recristallisation de l'hexane pèse 985 mg.

Méthène-17 acétoxy-3 β androstène-5 (XLI). — Comme il a été vu plus haut, le composé (XL) a été obtenu comme produit principal au cours de l'action de l'oxychlorure de phosphore et de la pyridine sur le méthyl-17 α acétoxy-3 β androstène-5 ol-17 (XXXIIB). Les eaux-mères de ce diène (XL) sont soumises à une cristallisation fractionnée. Plusieurs recristallisations du méthanol aqueux permettent ainsi d'isoler 80 mg. du dérivé méthénique (XLI) qui se présente sous forme de paillettes fusibles à 93°-96°. Après une nouvelle recristallisation, F = 95°-96°.

$$[\alpha]_D^{22} = -80^{\circ} \quad (c = 1,461 \text{ dans le chloroforme}).$$

3,754 mg. subst. ont donné 11,098 mg. CO₂ et 3,380 mg. H₂O.

Anal. C₂₂H₃₂O₂ : Calc. o/o ; C, 80,44 ; H, 9,82. — Tr. : C, 80,68 ; H, 10,07.

Méthyl-17 β acétoxy-3 β androstane (XLIIb). — Une solution de 200 mg. du dérivé méthénique (XLI) dans 15 cm³ d'acide acétique est hydrogénée en présence de 30 mg. d'oxyde de platine jusqu'à arrêt de l'absorption c'est-à-dire après fixation de la quantité correspondante à deux molécules de gaz. Le produit brut obtenu après traitement habituel est solubilisé dans l'éther de pétrole, filtré à travers une petite colonne d'alumine (activité I-II) et finalement, après évaporation du solvant, cristallisé du méthanol aqueux pour donner 150 mg. de paillettes.

Pour analyse, une portion est recristallisée encore deux fois et finalement sublimée à 70° sous haut vide, F = 94°-95°.

$$[\alpha]_D^{21} = -605 \quad (c = 0,923 \text{ dans le chloroforme}).$$

3,659 mg. subst. ont donné 10,601 mg. CO₂ et 3,533 mg. H₂O.

Anal. C₂₂H₃₆O₂ : Calc. o/o : C, 79,46 ; H, 10,91. — Tr. : C, 79,07 ; H, 10,80.

Ce même composé peut être aussi obtenu par hydrogénation totale du méthyl-17 acétoxy-3 β androstadiène-5,16 (XL). La substance ainsi obtenue fond à 94°-95° et ne donne pas de dépression du point de fusion par mélange avec le méthyl-17 β acétoxy-3 β androstane (XLIIb) obtenu plus haut.

Méthyl-17 β androstanol-3 β (XLIIa). — Un mélange de 90 mg. de méthyl-17 β acétoxy-3 β androstane (XLIIb), 90 mg. de bicarbonate de

sodium, 15 cm³ de méthanol et 3 cm³ d'eau est chauffé pendant 1 heure à reflux. Le produit brut obtenu après traitement habituel à l'aide de l'éther donne après cristallisation du méthanol aqueux des paillettes fusibles à 135°-136° qui ne donnent pas de dépression du point de fusion avec un échantillon authentique de méthyl-17 β androstanol-3 β (70).

Pour analyse, on recristallise encore deux fois et sublime finalement à 90° sous haut vide, F = 138°-139°.

$$[\alpha]_D^{21} = + 6^{\circ} \quad (c = 0,714 \text{ dans le chloroforme}).$$

3,772 mg. subst, ont donné 11,370 mg. CO₂ et 3,955 mg. H₂O.

Anal. C₂₀H₃₄O : Calc. o/o : C, 82,69 ; H, 11,80. — Tr. : C, 82,26 ; H, 11,72.

CHAPITRE III

SÉRIE DU HYDROXY-5 α PREGNANE

Pregnantriol-3 β ,5 α ,20 β (LXIa). — 800 mg. d'époxy-5,6 α pregnanol-3 β one-20 (LXIa) F = 187°-189° (85) sont hydrogénés pendant la nuit dans 30 cm³ d'acide acétique et en présence de 200 mg. d'oxyde de platine. Après absorption de la quantité d'hydrogène correspondant à 2 molécules, le catalyseur est filtré et lavé plusieurs fois à l'éther. Après évaporation sous vide des solvants, le résidu est solubilisé dans le benzène et filtré sur une petite colonne d'alumine. L'évaporation du solvant suivie de trois recristallisations de l'acétone-hexane permet d'obtenir 160 mg. de prismes fusibles à 224°-227°.

Pour analyse une portion est recristallisée encore trois fois de l'acétone-hexane, F = 228°-230°.

Même après séchage pendant 5 jours à 70° sous haut vide en présence d'anhydride phosphorique, il ne fut pas possible d'obtenir une analyse exacte.

$$[\alpha]_D^{20} = + 38^{\circ}5 \quad (c = 1,741 \text{ dans la pyridine}).$$

Diacétoxy-3 β ,20 β pregnanol-5 α (LXIId). — a) 100 mg. de triol (LXIa) F = 224°-227° sont acétylés pendant la nuit par 5 cm³ de pyridine et 4 cm³ d'anhydride acétique à la température ordinaire. Le traitement habituel donne après 2 recristallisations de l'acétone-hexane 75 mg. d'aiguilles trapues F = 205°-207°. Une nouvelle recristallisation stabilise le point de fusion à 207°-209°.

$$[\alpha]_D^{19} = + 18^{\circ} \quad (c = 1,061 \text{ dans le chloroforme}).$$

b) Le même diacétate (LXI d), $F = 208^{\circ}-210^{\circ}$, $[\alpha]_D^{18} = +19^{\circ}$ ($c = 0,824$ dans le chloroforme) est obtenu par acétylation de l'acétoxy-3 β pregnandiol-5 α , 20 β (LXI b).

3,600 mg. subst. ont donné 9,383 mg. CO_2 et 3,118 mg. H_2O .

Anal. $\text{C}_{25}\text{H}_{40}\text{O}_5$: Calc. o/o : C, 71,39 ; H, 9,59. — Tr. : C, 71,13 ; H, 9,69.

Acétoxy-20 β pregnandiol-3 β , 5 α (LXI c). — Une solution de 205 mg. de diacétoxy-3 β , 20 β pregnanol-5 α (LXI d) dans 25 cm^3 de méthanol est chauffée à reflux pendant 1 heure avec une solution de 60 mg. de bicarbonate de potassium dans 3 cm^3 d'eau. Après traitement habituel à l'aide d'éther-chloroforme et cristallisation du méthanol-acétone, on obtient 100 mg. d'aiguilles $F = 240^{\circ}-243^{\circ}$. Après une nouvelle recrystallisation, $F = 242^{\circ}-244^{\circ}$.

$[\alpha]_D^{20} = +39^{\circ}$ ($c = 0,825$ dans le chloroforme).

3,540 mg. subst. ont donné 9,442 mg. CO_2 et 3,248 mg. H_2O .

Anal. $\text{C}_{23}\text{H}_{38}\text{O}_4$: Calc. o/o : C, 72,97 ; H, 10,12. — Tr. : C, 72,79 ; H, 10,28.

Acétoxy-3 β pregnandiol-5 α , 20 β (LXI b). — Une solution de 400 mg. d'acétoxy-3 β époxy-5,6 α pregnanone-20 (LX b) ⁽⁸⁵⁾ $F = 160^{\circ}-162^{\circ}$, dans 20 cm^3 d'acide acétique est hydrogénée en présence de 100 mg. d'oxyde de platine. Après absorption pendant la nuit de la quantité d'hydrogène correspondant à 2 molécules et traitement consécutif habituel, le produit brut est solubilisé dans l'acétone et filtré sur une petite colonne d'alumine, permettant ainsi d'obtenir après deux recrystallisations de l'acétone 125 mg. de cristaux $F = 227^{\circ}-228^{\circ}$, se stabilisant à $228^{\circ}-229^{\circ}$ après nouvelle recrystallisation.

$[\alpha]_D^{19} = -15^{\circ}$ ($c = 1,265$ dans le chloroforme).

3,634 mg. subst. ont donné 9,681 mg. CO_2 et 3,262 mg. H_2O .

Anal. $\text{C}_{23}\text{H}_{38}\text{O}_4$: Calc. o/o : C, 72,97 ; H, 10,12. — Tr. : C, 72,70 ; H, 10,04.

Acétoxy-3 β pregnanol-5 α one-20 (LVIII b). — 260 mg. d'eaux-mères de l'acétoxy-3 β pregnandiol-5 α , 20 β (LXI b) obtenu précédemment, sont solubilisés dans 15 cm^3 d'acide acétique et traités par 1,3 cm^3 d'une solution d'acide chromique dans l'acide acétique (1 cm^3 contient 11,2 mg. d'oxygène actif) pendant la nuit à la température ordinaire. Le traitement habituel permet d'isoler après recrystallisation de l'acétone-hexane 145 mg. de prismes $F = 194^{\circ}-197^{\circ}$. Deux nouvelles recrystallisations élèvent le point de fusion à $201^{\circ}-203^{\circ}$.

$[\alpha]_D^{26} = +72^{\circ}5$ ($c = 1,232$ dans le chloroforme).

3,778 mg. subst. ont donné 10,127 mg. CO_2 et 3,222 mg. H_2O .

Anal. $\text{C}_{23}\text{H}_{36}\text{O}_4$: Calc. o/o : C, 73,36 ; H, 9,64. — Tr. : C, 73,15 ; H, 9,55.

Pregnandiol-3 β ,5 α one-20 (LVIIIa). — Un mélange de 115 mg. d'acétoxy-3 β pregnanol 5 α one-20 (LVIIIb), 120 mg. de bicarbonate de potassium, 30 cm³ de méthanol et 3 cm³ d'eau est chauffé à reflux pendant 1 heure. Le traitement habituel avec l'éther et une cristallisation du méthanol-acétate d'éthyle permettent d'obtenir 75 mg. de prismes microscopiques, F = 216°-225°, se stabilisant à 230°-233° après deux nouvelles recristallisations.

$$[\alpha]_D^{20} = +104^\circ \quad (c = 1,089 \text{ dans la pyridine}).$$

3,791 mg. subst. ont donné 10,456 mg. CO₂ et 3,498 mg. H₂O.

Anal. C₂₁H₃₄O₃ : Calc. o/o : C, 75,40 ; H, 10,25. — Tr. : C, 75,29 ; H, 10,33.

Hydroxy-5 α pregnandione-3,20 (LIX). — a) A partir du pregnandiol-3 β ,5 α one-20 (LVIIIa) dont 125 mg. en solution dans 15 cm³ d'acide acétique pur sont oxydés par 0,7 cm³ d'une solution d'acide chromique dans l'acide acétique (1 cm³ contient 10,6 mg. d'oxygène actif) pendant la nuit à la température ordinaire. Le traitement habituel à l'aide du chloroforme donne après cristallisation du chloroforme-méthanol 95 mg. de prismes fondant à 255°-260° avec décomposition.

Pour analyse, on recristallise encore trois fois du chloroforme-méthanol et sèche pendant trois semaines à 75° sous vide poussé. F = 258°-260°.

Cette substance étant insoluble dans les solvants organiques froids ne permet pas la détermination du pouvoir rotatoire.

3,780 mg. subst. ont donné 10,502 mg. CO₂ et 3,331 mg. H₂O.

Anal. C₂₁H₃₂O₃ : Calc. o/o : C, 75,86 ; H, 9,70. — Tr. : C, 75,82 ; H, 9,86.

b) A partir du pregnantriol-3 β ,5 α ,20 β (LXIa) dont 500 mg. brut en solution dans 15 cm³ d'acide acétique sont traités par un excès d'acide chromique (6 cm³ de la solution utilisée précédemment). Après 24 heures de contact à la température ordinaire, le mélange réactionnel partiellement cristallisé est dilué à l'eau. Après essorage, lavage et séchage à l'aide du benzène, on cristallise du dioxanne pour obtenir 255 mg. de prismes F. 243°-245°. Après deux nouvelles recristallisations, la substance fond à 248°-250° et ne donne pas de dépression du point de fusion par mélange avec l'échantillon obtenu au (a).

Progestérone (LXIV). — 100 mg. d'hydroxy-5 α pregnandione-3,20 (LIX) sont distillés trois fois sous vide de la trompe à eau, et chromatographiés sur 3 g. d'alumine (activité II-III). Les fractions éluées à l'éther de pétrole-benzène 9 : 1, 4 : 1, 1 : 1 et benzène pur pèsent en tout 78 mg. et cristallisent difficilement en donnant un produit impur fondant à 145°-155°. Une solution de ce produit dans 10 cm³ de

méthanol est chauffée au bain-marie pendant 5 minutes avec quelques gouttes d'acide sulfurique 2*n*. Après traitement habituel dans l'éther, une solution du produit brut dans le benzène-éther de pétrole est filtrée sur une petite colonne d'alumine permettant par la suite d'obtenir 40 mg. de prismes $F = 116^{\circ}-118^{\circ}$ cristallisant de l'éther-éther de pétrole. Deux nouvelles recrystallisations stabilisent le point de fusion à 127° (avec ramollissement dès 117°).

$$[\alpha]_D^{24} = +198^{\circ} \quad (c = 0,934 \text{ dans le chloroforme}).$$

3,768 mg. subst. ont donné 11,061 mg. CO_2 et 3,327 mg. H_2O .

Anal. $\text{C}_{21}\text{H}_{30}\text{O}_2$: Calc. o/o : C, 80,21 ; H, 9,62. — Tr. : C, 80,11 ; H, 9,88.

Hydroxy-5 α acétoxy-21 prégnandione-3,20 (LXVII) (*). — Une solution de 1,750 g. d'acétoxy-21 prégnène-5 ol-3 β one-20 (LXIII) dans 25 cm³ de chloroforme est traitée à -10° par 13 cm³ d'une solution étherée d'acide monoperphthalique titrant 0,0068 g. d'oxygène actif par centimètre cube (excès de 25 o/o). Le mélange réactionnel est abandonné pendant 20 heures à -10° , 36 heures à 0° puis 5 heures à la température ordinaire et est finalement traité de la manière habituelle à l'aide du chloroforme. Le produit brut donne après 3 recrystallisations de l'acétone-acétate d'éthyle 1,045 g. de prismes $F = 202^{\circ}-204^{\circ}$, $[\alpha]_D^{20} = +32^{\circ}5$ ($c = 0,922$ dans le chloroforme) ; il s'agit de l'acétoxy-21 époxy-5,6 α pregnanol-3 β one-20 (LXV) (¹⁰¹).

1 g. de cet époxyde (LXV) solubilisé dans 25 cm³ d'acide acétique glacial est hydrogéné en présence de 0,1 g. d'oxyde de platine. Après 19 heures, 125 cm³ d'hydrogène sont absorbés pour 155 cm³ théoriques ; le catalyseur est filtré, lavé et le solvant est évaporé sous vide.

Une solution de 400 mg. du triol brut précédent (LXVI) dans 15 cm³ de chlorure de méthylène et 15 cm³ d'acide acétique est traitée par 4 cm³ d'une solution d'acide chromique dans l'acide acétique (25 o/o d'excès) pendant la nuit à la température ordinaire. Après traitement habituel dans l'éther, le produit brut est chromatographié sur 12 g. d'alumine (activité II-III). Les fractions benzène et benzène-éther (8 : 2) permettent d'éluer 130 mg. d'une substance donnant après deux cristallisations de l'acétone-hexane 20 mg. d'aiguilles microscopiques, $F = 203^{\circ}-205^{\circ}$ se stabilisant à $204^{\circ}-206^{\circ}$ après nouvelle recrystallisation.

$$[\alpha]_D^{27} = +113^{\circ} \quad (c = 0,992 \text{ dans le chloroforme}).$$

3,590 mg. subst. ont donné 9,300 mg. CO_2 et 2,787 mg. H_2O .

Anal. $\text{C}_{23}\text{H}_{34}\text{O}_5$: Calc. o/o : C, 70,74 ; H, 8,78. — Tr. : C, 70,68 ; H, 8,69.

(*) Avec la collaboration de R. M. LEMMON, Ph. D. et de R. WOLFF, travail de diplôme, E. P. F., 1951.

RÉSUMÉ

L'introduction expose brièvement les nombreux travaux cherchant à établir une hypothèse raisonnable quant à la biosynthèse des hormones stéroïdes. Comme celles ayant une activité physiologique importante possèdent toujours dans le cycle A une fonction cétone α,β -éthylénique, il a paru nécessaire de préparer par synthèse partielle leurs précurseurs immédiats c'est-à-dire des céto-3 hydroxy-5 stéroïdes afin d'examiner leurs propriétés chimiques et biologiques. Le présent travail porte seulement sur la préparation des β -hydroxy-cétones avec une configuration α de l'hydroxyle tertiaire au carbone-5 permettant aux cycles A et B d'être en position trans.

C'est ainsi que des esters de la dihydroxy-5, 17β androstanone-3 ont été obtenus au chapitre premier. Bien que ces nouveaux dérivés soient chimiquement très faciles à dégrader en testostérone, ils se révélèrent cependant biologiquement très peu actifs.

La préparation de dérivés analogues de la méthyl- 17α testostérone fait l'objet du second chapitre ainsi que l'étude des divers produits secondaires obtenus par ablation d'une molécule d'eau au carbone 17 du méthyl- 17α dihydroxy- 3β , 17 androstène-5. Les esters de la méthyl- 17α dihydroxy-5, 17 androstanone-3 possèdent également une faible activité androgène.

Les céto-3 hydroxy- 5α stéroïdes correspondant à la progestérone et à la 11-désoxy-corticostérone ont été finalement obtenus au chapitre troisième. La faible activité gestagène de la hydroxy- 5α pregnandione-3,20 confirme les résultats obtenus précédemment dans la série des hormones androgènes.

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE L'ACTION DE L'HYDROGÈNE SUR LES PHOSPHATES (PRÉPARATION DU PHOSPHORE A BASSE TEMPÉRATURE)

Par JEAN-CLAUDE HUTTÈR

INTRODUCTION. HISTORIQUE

Des recherches bibliographiques nous ont conduits à penser que la réduction des phosphates par l'hydrogène n'avait, jusqu'ici, été étudiée que de façon fragmentaire. Quelques auteurs ont obtenu des phosphures métalliques; mais, souvent, la proportion de phosphore et de métal dans les produits obtenus était la même que dans le phosphate de départ; par suite, on ne peut conclure à l'existence d'un composé défini. C'est ainsi que des produits contenant du phosphore et un métal ont été considérés comme des composés définis, alors qu'il s'agit — comme nous le verrons — de mélanges ou de solutions solides de plusieurs phosphures de formule plus simple.

— Rose, en réduisant par l'hydrogène le phosphate monoacide de cuivre ainsi que le pyrophosphate, obtient, à température élevée, le phosphure CuP , et à température plus basse, un sel de cuivre monovalent jaune. En réduisant l'orthophosphate neutre de cobalt, il obtient CO_3P_2 (1).

— Brett réduit le phosphate de bismuth et obtient un résidu de bismuth souillé de phosphore (2).

— Struve réduit le phosphate de fer (3); il réduit le phosphate de nickel (4) et obtient Ni_2P .

— Colson déplace par l'hydrogène l'argent du phosphate d'argent (5).

— Colani réduit les phosphates mono et diacide d'uranium hexa-
Ann. de Chim., 12^e série, t. 8 (Mai-Juin 1953).

valent et obtient UO_2 à haute température. Au rouge sombre, il obtient des phosphates d'uranium tétravalent (6).

— Neogi et Adhicary, en réduisant l'anhydride phosphorique en présence de nickel, obtiennent de l'hydrogène phosphoré et un résidu de phosphates de nickel (7).

— Ipatiew et Nikolajew réduisent par l'hydrogène le phosphate monoacide de plomb en solution à des températures variant de 200° à 400° et sous des pressions allant de 220 à 416 atm. Ils obtiennent suivant les conditions d'expérience, du phosphite de plomb, du plomb, de l'acide phosphorique, du phosphore (8).

— Jansen, étudiant la réduction du phosphate tricalcique en présence de fer, constate une réduction très lente à partir de 600° . En l'absence de fer, il n'y a pas de réduction, même à 1000° (9).

— F. Olmer réduit le phosphate de fer et obtient le pyrophosphate ferreux à 380° et un phosphore à 620° (10).

La réduction par un gaz s'étudie généralement en chauffant le corps à réduire à une certaine température, soit dans un courant de gaz considéré, soit dans un espace clos, suivant que l'on a en vue l'étude des produits de la réduction, ou l'étude de l'équilibre. Ces méthodes ne renseignent pas sur le processus de la réduction.

Si, par exemple, le corps A est réduit à partir d'une certaine température en donnant le corps B, ce corps étant lui-même réduit à température plus élevée pour donner le corps C, le corps B a bien des chances de passer inaperçu. D'autre part, les températures de réduction sont bien mal déterminées. Pour faire une étude méthodique, on est obligé de faire de nombreuses expériences à différentes températures, ce qui est très long. Il est plus commode et plus fructueux d'utiliser une méthode d'étude des réactions à température linéairement croissante avec le temps, dont M. Guichard (11) a souligné l'intérêt.

Nous avons utilisé un dispositif imaginé par M. Pierre Jolibois, dans lequel une quantité déterminée de gaz réducteur G circule en circuit fermé, pendant que la température du four contenant le corps à réduire croît linéairement avec le temps. Un corps absorbant (anhydride phosphorique, potasse) élimine le gaz GO formé au cours de la réaction. La mesure de la pression dans l'appareil renseigne à chaque instant sur l'état d'avancement de la réaction. Cette méthode a déjà été utilisée par M. Jolibois pour l'étude de la réduction de l'oxyde d'uranium U_3O_8 (12); puis, sous sa direction, par M. François Olmer, pour l'étude de la réduction des oxydes de fer (10) et par M. J.-M. Dunoyer, qui étudia la réduction de l'anhydride chromique et du bioxyde de manganèse (13). Nous avons repris la même méthode, mais avec un appareil nouveau que nous nous sommes efforcés de rendre suffisamment précis pour obtenir des résultats quantitatifs.

La présente thèse comporte l'étude de la réduction des phosphates

par l'hydrogène. Dans une première partie, nous donnons la description de l'appareil utilisé, puis, dans une seconde partie, nous étudions successivement le comportement de divers phosphates.

PREMIÈRE PARTIE

PRINCIPE DE LA MÉTHODE UTILISÉE. DESCRIPTION DE L'APPAREIL

1) PRINCIPE

Une quantité déterminée du gaz réducteur circule dans un appareil entièrement clos. Le produit de l'oxydation du gaz est absorbé par un réactif approprié. Le corps à réduire est chauffé à une tempé-

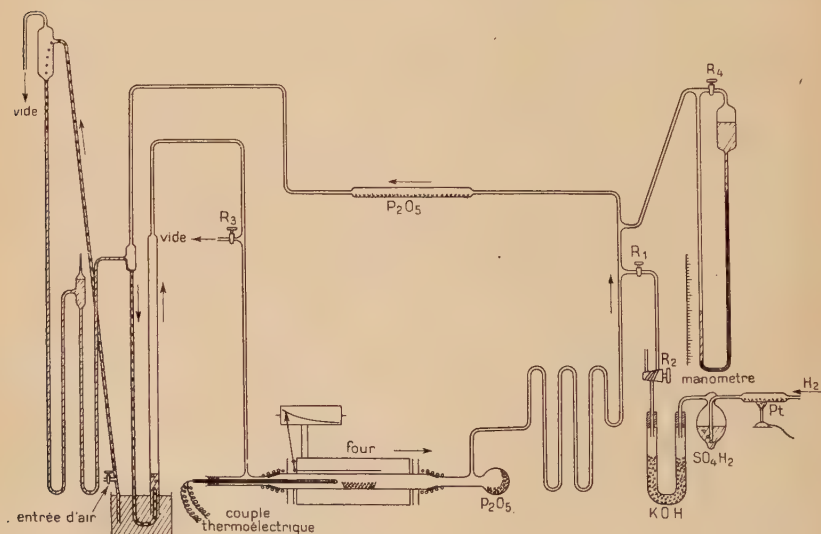


Fig. 1. — Appareil de réduction.

rature croissant linéairement avec le temps. En l'absence de réduction, la pression croît régulièrement. En portant en abscisses la température du four et en ordonnées la pression dans l'appareil, on obtient la courbe I de la figure 2. Si, au contraire, à partir d'une température t_1 il se produit une réduction, une certaine quantité de gaz donne

son produit d'oxydation qui est absorbé, et la pression baisse. La pression croît à nouveau quand la réduction est terminée. La mesure de la baisse de pression permet de calculer la quantité de gaz réducteur disparu, et, par suite, la quantité d'oxygène enlevé au corps à réduire. Dans le cas où il se forme un composé intermédiaire B (réduit lui-même à partir d'une température t_2), on obtiendra une courbe analogue à la courbe 2, si toutefois la loi de chauffe est convenable. En effet, si l'élévation de température est trop rapide pour que le corps A soit entièrement transformé en B avant que t atteigne t_2 , la courbe présentera un point d'inflexion. On aura, de même, un point

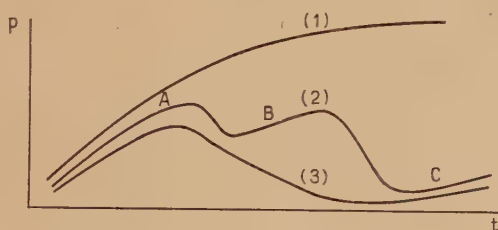


Fig. 2. — Courbes de réduction.

d'inflexion si plusieurs réactions se superposent, l'une étant plus rapide à une température donnée. L'allure de la courbe obtenue donne donc déjà un renseignement qualitatif sur la marche de la réaction.

Un étalonnage de l'appareil permet de calculer à chaque instant la quantité de gaz réducteur qui a été utilisé depuis le début de l'expérience, et, en particulier, les quantités de gaz utilisées pour obtenir les produits correspondant aux paliers de la courbe.

Pour chaque phosphate, nous commençons donc par faire une expérience au cours de laquelle la température s'élève régulièrement et en l'espace de 4 heures, depuis la température ambiante jusqu'à $1\ 000^\circ$, puis nous traçons la courbe des pressions en fonction de la température. Les paliers de cette courbe décèlent la formation de composés intermédiaires et nous obtenons déjà, par le calcul de la quantité de gaz réducteur utilisé, un premier renseignement sur leur composition. Pour les obtenir, nous recommençons une expérience en maintenant la température du four à une température inférieure à celle pour laquelle la réduction du composé intermédiaire commence, température qui nous est donnée par l'examen de la courbe précédente. Nous sommes prévenus de la fin de la réaction par l'arrêt de la baisse de pression. Une seule expérience, et c'est là un avantage de la méthode, nous renseigne donc sur :

1° La température à laquelle la réduction commence de façon sensible.

2° La formation des composés intermédiaires.

3° La quantité d'oxygène enlevé au corps à réduire (ou la quantité d'hydrogène fixé sur lui).

Nous étudions ensuite les produits de la réduction, intermédiaires et finaux par les méthodes ordinaires de la chimie analytique. Nous indiquerons la méthode suivie dans chaque cas particulier. Souvent, la perte en oxygène et la perte de poids suffisent; l'analyse n'apporterait rien de plus.

Nous avons, de plus, caractérisé ces produits, par leur spectre de rayons X.

2) DESCRIPTION DE L'APPAREIL

Pour obtenir une réduction complète et ne pas aboutir à un équilibre, l'hydrogène doit passer sur le corps à réduire, de façon à entraîner la vapeur d'eau formée. Celle-ci est absorbée par du P_2O_5 placé à la sortie du four. Une mesure du taux de réduction nous est fournie par la quantité d'hydrogène utilisée, donc par la baisse de pression si nous opérons en vase clos. Les deux conditions sont réalisées grâce à l'emploi d'une tuyauterie fermée, traversant un four dans lequel est placé le corps à réduire, et parcourue par le courant d'hydrogène. L'appareil représenté figure 1 comprend :

- Un appareil générateur et laveur d'hydrogène.
- Un circuit en verre pyrex (et en silice fondue dans la partie traversant le four).
- Un four avec régulateur de température et couple thermoélectrique.
- Une chute à mercure pour assurer la circulation des gaz.
- Un manomètre à mercure.

L'installation comporte, de plus, une pompe de Langmuir et une pompe à palette, destinée à faire le vide dans l'appareil. La pompe à palette sert, d'autre part, à la remontée du mercure alimentant la chute. Une jauge de MacLeod permet le contrôle du vide.

a) *Appareil générateur d'hydrogène.* — Celui-ci est constitué par un Kipp à zinc et acide chlorhydrique dilué. L'hydrogène passe dans un tube de silice chauffé au rouge et contenant de la mousse de platine, où il est débarrassé de toutes traces d'oxygène. Il passe ensuite dans une ampoule laveuse à acide sulfurique qui sert, de plus, à contrôler le débit. Il est débarrassé des vapeurs d'acide et d'eau par passage sur de la potasse en pastilles dans un tube en U. Le générateur est relié au circuit par un rodage graissé et un robinet R_1 ferme la communication. Le robinet R_2 à triple voie permet de purger le

générateur sans le séparer du reste de l'appareil. Le robinet du Kipp est toujours ouvert de façon à laisser l'installation sous pression et à éviter ainsi les rentrées d'air.

b) *Four*. — Nous avons utilisé un four à réglage automatique, système Chevenard-Joumier, qui permet de faire croître la température, suivant une loi fixée à l'avance. La courbe des températures en fonction du temps est matérialisée par une lame d'argent placée sur un tambour mû par un mouvement d'horlogerie; au contact de cette lame le circuit du relais est fermé par une aiguille qui est reliée par l'intermédiaire d'un levier à une tige de dilatation placée dans le four.

Dans toutes nos expériences, nous avons fait croître la température linéairement avec le temps à raison de 250° par heure. Nous n'avons pas dépassé 1000° . La température est donnée par un couple thermo-électrique Pt. Pt rhodié relié à un millivoltmètre.

c) *Tuyauterie*. — Le tube de réaction est un tube de silice fondue terminé par deux rodages rendus étanches par de la picéine. Le diamètre intérieur du tube est de 12 mm. Le refroidissement à la sortie du four est assuré par des disques d'aluminium augmentant la surface d'échange, et par une circulation d'eau dans un tuyau de plomb. Un petit ballon garni de P_2O_5 s'adapte à un rodage qui prolonge le tube de silice. Le circuit des gaz débouche dans le tube de réaction par une ouverture latérale. L'introduction du produit, placé dans un nacelle de porcelaine vernissée, s'effectue aisément grâce à la flexibilité du tube de verre placé en accordéon. Le robinet R_3 est relié à l'installation à vide.

d) *Manomètre*. — La pression est mesurée en un point du circuit à l'aide d'un manomètre à mercure. Ce manomètre comporte une partie capillaire qui amortit les oscillations dues aux fluctuations de régime de la chute à mercure.

e) *Chute à mercure*. — La circulation des gaz est entretenue par une chute à mercure. Une pompe à vide assure la remontée du mercure. Celui-ci s'élève à plus de 76 cm. grâce à une entrée d'air, située à la partie inférieure du tube, qui interrompt la colonne de mercure par des bulles d'air. Un robinet, placé sur l'entrée d'air, permet de régler le débit de mercure et, par conséquent, la vitesse de circulation des gaz.

3) ÉTUDE THÉORIQUE DE L'APPAREIL

Au cours du chauffage, une partie de l'appareil est à la température $T^{\circ}K$ du four; soit v son volume. Le reste de l'appareil, de volume nv , est à la température ambiante $0^{\circ}K$. Soient m le nombre

de molécules de gaz contenu dans l'appareil et p la pression. La loi des gaz parfaits donne :

$$m = \frac{pv}{RT} + \frac{p\theta v}{R\theta}.$$

Soit V le volume total, $V = (n + 1)v$:

$$p = \frac{Rm\theta}{V} \cdot \frac{n + 1}{n + \frac{\theta}{T}}.$$

La pression p étant donnée par le manomètre, la température T par le couple thermoélectrique, on en déduit m . Les deux quantités V et n sont fournies par un étalonnage de l'appareil, effectué en réduisant, par exemple, des quantités connues d'oxyde de plomb.

4) DESCRIPTION D'UNE OPÉRATION TYPE

Nous chargeons dans l'appareil une quantité de produit telle que sa réduction complète consomme 2/1 000 de molécule-gramme de gaz réducteur (Le volume total a été choisi de façon que cette réduction corresponde à une baisse de pression de 50 mm. de Hg environ).

Nous faisons croître régulièrement la température du four à raison de 250° par heure et nous relevons à intervalle de temps régulier, la température ambiante, la température du four, et la pression. Ces données permettent de calculer à chaque instant la quantité de gaz réducteur utilisé. La courbe des pressions, en fonction de la température, indique l'allure de la réaction.

DEUXIÈME PARTIE

RÉDUCTION DES PHOSPHATES PAR L'HYDROGÈNE

Nous avons réduit les phosphates de cuivre, d'argent, de mercure, de zinc, de plomb, d'étain, d'antimoine, de bismuth, de chrome, de manganèse, de fer, de cobalt, de nickel et d'uranium. Les phosphates des métaux alcalins et alcalino-terreux ne sont pas réduits, du moins

en dessous de 1000° . Le phosphate d'aluminium n'est réduit que très lentement à partir de 900° et il reste de l'alumine, le phosphore distillant.

Sauf dans quelques cas particuliers, nous avons préparé les orthophosphates par précipitation à partir d'une solution d'orthophosphate disodique, et les pyrophosphates par précipitation à partir d'une solution de pyrophosphate de sodium obtenu par calcination de phosphate disodique. Nous avons vérifié leur composition par l'analyse. Nous indiquons, pour chacun d'eux, le mode exact de préparation et la méthode d'analyse que nous avons employés.

Phosphate de plomb.

Préparation. Analyse. — Nous préparons l'orthophosphate neutre de plomb suivant les indications de H. Alders et A. Stahler (14). Une solution à 0,025 mol. par litre de phosphate disodique est versée à l'ébullition dans une solution à 0,025 mol. par litre d'acétate de plomb légèrement acétique en grand excès. Si on opère à froid, on obtient du phosphate biplombique. Sans excès d'acétate de plomb, il se forme un mélange complexe contenant du sodium.

Le précipité blanc qui décante bien est lavé à l'eau bouillante et séché à l'étuve.

Pour l'analyse, une prise est dissoute dans l'acide nitrique et on précipite le sulfate de plomb par 5 cm^3 d'acide sulfurique concentré. On évapore au bain de sable jusqu'à dégagement de vapeurs de SO_3 , on laisse refroidir et reprend par l'eau. Après quelques heures, on filtre sur verre fritté, on lave avec une solution à 4 o/o d'acide sulfurique, on calcine à 400° et on pèse SO_4Pb .

P_2O_5 est dosé dans le filtrat après ébullition prolongée pour transformer les acides pyro et métaphosphoriques, formés lors de l'évaporation au bain de sable, en acide ortho. On précipite le phosphomolybdate d'ammonium et passe à l'anhydride phosphomolybdique, suivant la méthode de Woy.

La teneur en eau est obtenue par calcination au rouge.

Anal. o/o : PbO , 82,0 ; P_2O_5 , 17,2 ; H_2O , 0,9 ; $\text{PbO}/\text{P}_2\text{O}_5 = 3,03$.

Réduction. — Nous chargeons dans l'appareil $1/4000$ de molécule $(\text{PO}_4)_2\text{Pb}_3$, préparé comme indiqué ci-dessus, calciné à 700° et finement pulvérisé. Les résultats sont représentés par la courbe (2) de la figure 3. La réduction commence de façon sensible à 575° , dès 650° on voit un dépôt de phosphore se former sur le tube à la sortie du

four. Ce dépôt est jaune ambré, il devient phosphorescent lorsqu'on laisse rentrer l'air dans l'appareil et s'enflamme lorsqu'on chauffe le tube. C'est du phosphore blanc.

La nacelle ne contient plus que du plomb. L'essai avec un papier imbibé d'une solution de chlorure mercurique dans l'iodure de potassium sur une prise de gaz dans l'appareil est négatif, et montre donc l'absence de phosphure d'hydrogène.

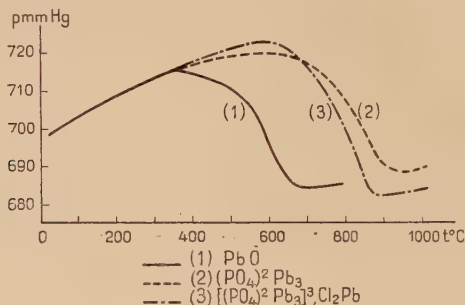


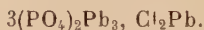
Fig. 3.

D'ailleurs le calcul de la quantité d'hydrogène disparu donne $2,0 \cdot 10^{-3} \text{ H}_2$.

La réduction est donc complète et tout le phosphore a été libéré :



La réduction du phosphate de plomb par l'hydrogène peut donc constituer une préparation du phosphore. Ce mode de préparation peut être envisagé à l'état industriel car il existe un composé, le chlorophosphate de plomb, qui, comme l'ont montré MM. Jolibois et Chaudron (15), peut être obtenu facilement et à température ordinaire à partir des phosphates de chaux naturels. Il suffit d'agiter une suspension dans l'eau, de phosphate de chaux et de chlorure de plomb, à laquelle on ajoute quelques gouttes d'acide chlorhydrique pour catalyser la réaction. Il se forme un précipité très dense ayant la composition :

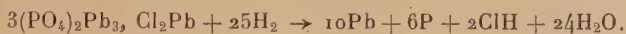


Ce composé existe à l'état naturel. C'est la pyromorphite qui constitue un minéral secondaire de plomb.

Nous avons d'abord préparé ce composé à partir du phosphate tricalcique pur, pour l'obtenir exact et étudier sa réduction.

Réduction du chlorophosphate de plomb. — Nous chargeons dans l'appareil 1/12 000 de molécule (de façon à avoir 1/1 000 de O₂) du produit ainsi préparé, et séché à l'étuve à 110°. La réduction (voir figure 3) commence de façon sensible à partir de 575° et elle est un peu plus rapide que celle du phosphate simple.

Le calcul de la quantité d'hydrogène disparu donne $2,01 \cdot 10^{-3}$ H₂. A la fin de l'expérience, l'hydrogène contient des traces de gaz chlorhydrique. La nacelle ne contient plus que du plomb :



Remarquons que 1 molécule de H₂ sur 25 donne naissance à 2 molécules de HCl gazeux. Il y a, par suite, disparition de 23 molécules gazeuses pour 1 molécule de chlorophosphate. On devrait donc obtenir une baisse de pression correspondant à la disparition de $23/12\ 000 = 1,92 \cdot 10^{-3}$ molécules gazeuses. La différence avec le nombre 2,01 trouvé peut s'expliquer par la dissolution d'une partie de HCl dans l'eau formée au cours de la réduction.

Préparation du phosphore par réduction du chlorophosphate de plomb.

— Pour montrer qu'il est possible de préparer industriellement le phosphore par ce procédé, nous avons préparé du chlorophosphate de plomb à partir du phosphate naturel, et nous l'avons réduit à 800° dans un courant d'hydrogène. Nous sommes partis d'un phosphate de Gafsa, titrant :

Anal. o/o : P₂O₅, 32; CaO, 50,9; F, 3,4; CO₂, 2,8; H₂O, 2,3; SiO₂, etc...

Nous avons agité pendant 24 heures dans une fiole Borrel à billes un mélange de : 100 g. de phosphate, 250 g. de chlorure de plomb, 10 cm³ d'acide chlorhydrique concentré, 1 litre d'eau.

Il faut mettre une quantité d'acide chlorhydrique un peu plus grande que celle employée dans le cas du phosphate pur, car une partie est neutralisée par le carbonate de chaux que contient le phosphate naturel.

Au bout de 24 heures, les grains sont remplacés par un précipité blanc grisâtre, très fin, qui décante facilement. Celui-ci est lavé à l'eau, filtré et séché à l'étuve 110°. Nous avons obtenu ainsi 205 g. de produit.

Analyse. — Les teneurs en Pb et en P₂O₅ sont obtenues comme pour le phosphate de plomb, après dissolution dans l'acide nitrique étendu et séparation par filtration de l'insoluble.

Le chlore est titré sur une prise par précipitation du chlorure d'argent après dissolution dans l'acide nitrique et séparation de l'insoluble.

Anal. o/o : P₂O₅, 14,9; Pb, 69,6; Cl, 3,9; P₂O₅/Pb 0,31; P₂O₅/Pb, th = 0,3.

Sur les 32 g. de phosphore contenus dans les 100 g. de phosphate naturel, $14,9 \times 205/100 = 31$ g. sont passés dans le chlorophosphate obtenu, soit 97 o/o.

Réduction. — Nous faisons la réduction dans un appareil comprenant :

1° Un Kipp à zinc et acide sulfurique, un flacon laveur à potasse, un tube de pyrex contenant des copeaux de cuivre et chauffé au rouge, un flacon laveur à acide sulfurique concentré et un tube contenant de l'anhydride phosphorique, pour la préparation et la purification de l'hydrogène.

2° Un four à résistance. Le tube de réaction est un tube de porcelaine de 30 mm. de diamètre intérieur. Il est relié à une extrémité au générateur d'hydrogène par une tétine en pyrex fixée par un joint de picéine. Cette extrémité du tube de porcelaine est refroidie par une circulation d'eau dans un tuyau de plomb. La température est donnée par un couple Pt, Pt rhodié.

3° Un dispositif récepteur du phosphore. Une tulipe en pyrex est fixée par un joint d'amiante à l'autre extrémité du tube de porcelaine qui émerge le moins possible du four. Le tube de la tulipe est recourbé et plonge à travers un bouchon à deux trous dans un petit ballon plein d'eau, lui-même immergé dans un bécher rempli d'eau chaude. Un tube à dégagement passe à travers le deuxième trou du bouchon.

La tulipe est entourée d'une toile métallique chauffée au rouge par un bec papillon, de façon à y éviter le dépôt de phosphore. 20 g. de produit précédemment préparé sont chargés dans une nacelle de porcelaine qui est introduite dans le four.

Nous chauffons d'abord à 650°, le dégagement de phosphore se produit, mais lentement. Nous chauffons alors à 800°, le dégagement devient plus abondant. Au bout de 5 heures, il ne semble plus se dégager de phosphore. Après refroidissement du four, nous retirons la nacelle. Celle-ci contient un culot de plomb surmonté d'une scorie formée des impuretés du phosphate naturel. Il n'y a plus de traces de phosphore.

Le phosphore obtenu est du phosphore blanc très pur.

Cette méthode de préparation du phosphore, dont l'intérêt réside dans la température relativement basse de la réaction (800° au lieu de 2 000° dans les procédés classiques de réduction par le charbon) a fait l'objet d'une publication (16) et d'un brevet du Service des Poudres et Explosifs (17). Remarquons que le plomb, introduit sous forme de chlorure, se retrouve en fin d'opération, et peut servir à fabriquer le chlorure de plomb nécessaire à la préparation du chlorophosphate.

Phosphates d'étain.

Préparation. — Nous n'avons pas préparé les phosphates stanneux, très difficiles à obtenir exacts. Mais nous avons réduit un phosphate stannique non défini, obtenu de la façon suivante. De l'étain métallique est attaqué au bain-marie par un mélange d'acide nitrique et d'acide phosphorique concentrés. Lorsque tout l'étain est attaqué, on évapore à sec et on calcine à 600° .

Réduction. — Le produit obtenu n'étant pas un composé défini, nous n'avons pas jugé utile de faire une expérience quantitative et nous en avons réduit une quantité quelconque.

La courbe (1) de la figure (4) montre qu'une réduction lente se produit à partir de 300° : passage de l'étain stannique à l'état stanneux ou bien réduction d'oxyde libre.

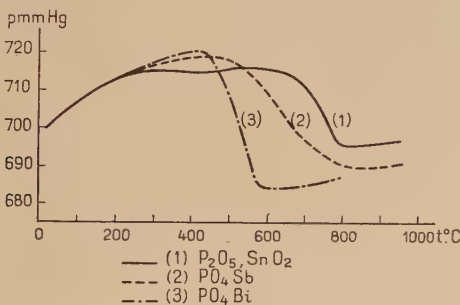


Fig. 4.

Puis, à partir de 600° , une réduction rapide se produit et il se forme un dépôt de phosphore à la sortie du four. A 800° la réaction est terminée.

La nacelle ne contient plus alors que de l'étain avec des traces de phosphore.

Le phosphate d'étain est donc réduit avec mise en liberté du phosphore et de l'étain. L'absence de phosphures d'étain ne doit pas nous étonner.

M. Jolibois a, en effet, montré que le phosphure Sn₄P₃, le plus stable, perdait son phosphore à partir de 480° (18).

Phosphate d'antimoine.

Préparation. — La précipitation ne donnerien, aussi utilisons-nous une autre méthode. De la poudre d'antimoine est attaquée par un mélange d'acides nitrique et phosphorique moyennement concentrés vers 100° en donnant un phosphate PO_4Sb insoluble.

Nous mélangeons dans un Erlenmeyer 5 g. d'antimoine, 40 cm³ d'acide nitrique, 30 cm³ d'acide phosphorique concentré et 100 cm³ d'eau, et nous laissons au bain-marie pendant 2 jours. Nous décantons le précipité blanc formé, nous le lavons à l'eau (une fois seulement, car l'eau produit une hydrolyse de PO_4Sb , et P_2O_5 passe dans l'eau de lavage) puis filtrons et lavons à l'alcool absolu, et séchons à l'étuve à 110°.

Analyse. — Sur une prise de 0,2 g. environ, nous éliminons l'antimoine par réduction par le cyanure de potassium en présence de carbonate de soude, dans un creuset de porcelaine chauffé au bec bunsen pendant 30 minutes. L'antimoine métallique se rassemble en un globe. Nous reprenons par l'eau, filtrons et titrons P_2O_5 dans le filtrat par la méthode ordinaire.

L'antimoine est dosé sur une autre prise dissoute dans l'acide chlorhydrique. Nous précipitons Sb_2S_3 par la méthode de Wertmann et Metzel (19).

La teneur en eau est obtenue par calcination au rouge.

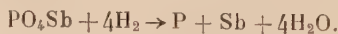
Anal. o/o : Sb_2O_3 , 67,0 ; P_2O_5 , 31,9 ; H_2O , 1,4 ; $\text{Sb}_2\text{O}_3/\text{P}_2\text{O}_5 = 1,02$.

Réduction. — La réduction commence de façon sensible à 450° et se poursuit régulièrement sans palier, jusqu'à réduction complète.

A la sortie du four, sur la paroi du tube, il y a, en allant du chaud au froid, successivement un dépôt brillant d'antimoine, un dépôt noir, et un dépôt de phosphore.

La nacelle contient de l'antimoine exempt de phosphore. Nous avons gratté le dépôt noir et nous y avons caractérisé du phosphore et de l'antimoine.

C'est probablement du phosphore d'antimoine formé par la combinaison directe de phosphore et d'antimoine condensés à la sortie du four :



Phosphate de bismuth.

Préparation. — Nous préparons le phosphate de bismuth, PO_4Bi , suivant la méthode indiquée par Charlot et Bézier (20) pour le dosage du bismuth par la précipitation du phosphate de bismuth.

Une solution nitrique de bismuth (0,04 molécule $(\text{NO}_3)_3\text{Bi}$, dans 400 cm^3 d'eau additionnée de 4 cm^3 d'acide nitrique concentré) est neutralisée jusqu'à début de précipitation par l'ammoniaque puis additionnée de 2 cm^3 d'acide nitrique concentré, et portée à ébullition. Nous ajoutons très lentement, et en agitant, 250 cm^3 de solution bouillante contenant 0,05 molécule $\text{PO}_4\text{H}(\text{NH}_4)_2$.

Nous maintenons le mélange à 80° pendant 1 heure, filtrons le précipité blanc qui décante facilement et lavons à l'eau distillée. Le produit est séché à l'étuve à 150° .

Analyse. — Une prise est dissoute dans l'acide nitrique et on précipite Bi_2S_3 par l'hydrogène sulfuré. Pour cela, la solution est presque neutralisée par l'ammoniaque et on la sature de SH_2 . On filtre sur creuset de Gooch, on lave à l'eau chargée de SH_2 , à l'alcool, au sulfure de carbone et de nouveau à l'alcool. On sèche à 100° et pèse Bi_2S_3 .

P_2O_5 est dosé dans le filtrat après ébullition pour chasser SH_2 . La teneur en eau est obtenue par calcination au rouge.

Anal. o/o : Bi_2O_3 , 74,6 ; P_2O_5 , 22,8 ; H_2O , 2,3 ; $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{P}_2\text{O}_5 = 1,02$.

Réduction. — Nous chargeons dans l'appareil $1/2\ 000$ de molécule PO_4Bi , soit 0,152 g. du produit préparé comme indiqué ci-dessus et calciné au rouge.

La réduction commence de façon sensible à 425° et elle est tout de suite très rapide.

Il y a un dépôt de phosphore à la sortie du four et la nacelle ne contient que du bismuth.

Le calcul de la quantité d'hydrogène disparu donne $2,0 \cdot 10^{-3}\text{ H}_2$.

La réduction est donc complète et il ne se forme pas de phosphore de bismuth :



Phosphate de chrome.

Préparation. — Nous préparons l'orthophosphate de chrome trivalent en versant une solution d'alun de chrome à 0,1 molécule $\text{Cr}(\text{NH}_4)(\text{SO}_4)_2, 12\text{H}_2\text{O}$ par litre dans un excès de solution de phos-

phate disodique à 0,15 molécule par litre. Le précipité cristallin violet décante très bien. Nous le filtrons, lavons à l'eau froide et séchons à l'étuve à 110°. Il devient vert. Après calcination à 600° pour éliminer l'eau, il devient marron.

Analyse. — Nous faisons une fusion alcaline oxydante avec du peroxyde de sodium et nous reprenons par l'eau. P_2O_5 est dosé par précipitation du phosphate ammoniaco-magnésien après addition d'acidechlorhydrique et neutralisation à l'ammoniaque. Le précipité est calciné à l'état de pyrophosphate de magnésium et pesé. Le chrome est dosé dans le filtrat, après ébullition, pour chasser l'excès d'ammoniaque, par précipitation du chromate de baryum par l'acétate de baryum en milieu légèrement acétique et à l'ébullition (21). On filtre sur creuset de Gooch, lave à l'alcool étendu et sèche à l'étuve. Le creuset est chauffé d'abord lentement avec un couvercle jusqu'à 600°, puis sans couvercle jusqu'à ce que le précipité soit devenu uniformément jaune.

Anal. o/o : P_2O_5 , 38,7; Cr_2O_3 , 41,1; H_2O , 20,0; $Cr_2O_3/P_2O_5 = 0,98$.

La teneur en eau pour $PO_4Cr, 2H_2O$ est de 19,7 o/o.

Réduction. — Nous chargeons dans l'appareil 1/2 000 PO_4Cr , soit 0,0735 g. du produit préparé comme indiqué ci-dessus et calciné à 600°.

La réduction commence de façon sensible à 600°. Elle devient rapide à 800°.

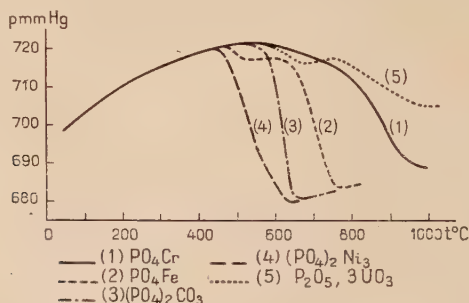


Fig. 5.

Dès 720°, du phosphore se dépose à la sortie du four.

Le calcul de la quantité d'hydrogène disparu donne $2,08.10^{-3} H_2$.

La réduction est donc complète.

Il reste dans la nacelle une poudre gris noir d'aspect métallique.

Elle est difficilement attaquable par l'acide chlorhydrique concentré et chaud. Elle est soluble dans l'acide nitrique concentré.

La pesée de la nacelle donne un poids restant de 0,0366 g. Sur ce poids 0,0260 g. sont dus à $1/2000$ de Cr; il reste 0,0106 g. qui ne peuvent être du phosphore, soit pour 1 Cr : $10,6 \times 2/31 = 0,70$ P. On a donc un mélange de phosphures de chrome répondant à la formule $\text{CrP } 0,70$.

Faller et Biltz (22) ont montré par l'analyse tensimétrique et par l'étude aux rayons X que les seuls phosphures de chrome définis étaient CrP_2 , CrP , Cr_2P et Cr_3P et que le phosphure stable à haute température jusque vers 1000° était CrP .

Le spectre Debye et Scherrer obtenu avec notre produit $\text{CrP } 0,70$ est la superposition des spectres obtenus par Meisel et Zumbusch avec les phosphures CrP et Cr_2P de Faller et Biltz.

Nous avons donc obtenu par réduction du phosphate PO_4Cr un mélange des phosphures CrP et Cr_2P avec libération de phosphore.

Phosphate de manganèse.

Préparation. — Nous préparons l'orthophosphate de manganèse bivalent en versant une solution de sulfate de manganèse à 0,05 mol. par litre dans un excès de solution de phosphate disodique à 0,05 mol. par litre. Le précipité blanc gélatineux décante difficilement. Il est lavé à l'eau, filtré et séché à l'étuve à 110° .

Analyse. — P_2O_5 est dosé par la méthode ordinaire au molybdate d'ammonium après dissolution dans l'acide nitrique. On précipite le manganèse par le sulfure d'ammonium, après avoir presque neutralisé la solution par l'ammoniaque. Le précipité est calciné à 1000° et l'oxyde formé repris par l'acide sulfurique.

On sèche au bain de sable, on calcine et on pèse SO_4Mn . La teneur en eau est obtenue par calcination à 500° .

Anal. o/o : P_2O_5 , 35,0 ; MnO , 51,6 ; H_2O , 13,4 ; $\text{MnO}/\text{P}_2\text{O}_5 = 2,97$.

L'hydrate $(\text{PO}_4)_2\text{Mn}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ contient 13,2 o/o d'eau.

Réduction. — Nous chargeons $1/4000$ de mol. $(\text{PO}_4)_2\text{Mn}_3$, soit 0,1024 g. de l'hydrate $(\text{PO}_4)_2\text{Mn}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ préparé comme indiqué ci-dessus.

La réduction ne commence qu'à 850° et même à 1000° elle est très lente. Elle est cependant complète comme le montre le calcul de la quantité d'hydrogène disparu qui donne $2,1 \cdot 10^{-3} \text{ H}_2$. L'excès d'hydrogène disparu est probablement dû à une diffusion à travers le tube de silice qui a été maintenu à 1015° pendant 1 heure.

Il y a un dépôt de phosphore à la sortie du four. La nacelle contient une poudre grise d'aspect métallique. Sa pesée donne 0,0525 g. qui comprennent $3/4\ 000$ Mn pesant 0,0412 g. La différence 0,0113 g. ne peut être que du phosphore. Le produit contient donc pour 1 atome de manganèse $0,0113 \times 4\ 000/3 \times 31 = 0,49$ atome de phosphore. Nous obtenons donc le phosphore répondant à la formule Mn_2P .



Ce phosphure a déjà été obtenu par combinaison directe des éléments, par Biltz et Wiechmann (23).

Phosphate de fer.

Préparation. — Nous préparons l'orthophosphate neutre de fer trivalent suivant la méthode indiquée par Olmer (10). Une solution de phosphate diammonique à 0,15 mol. par litre est versée en excès dans une solution de chlorure ferrique à 0,1 mol. par litre. Le précipité est gélatineux et décante difficilement; il est filtré, lavé à l'eau, et calciné à 500° . Nous ne préparons pas l'orthophosphate par la méthode habituelle au phosphate disodique, car il contient alors du phosphate de sodium dont on ne peut le débarrasser par lavage.

Analyse. — Le fer est titré par manganimétrie après dissolution dans l'acide sulfurique et réduction par le zinc.

P_2O_5 est dosé par la méthode ordinaire au molybdate d'ammonium, après dissolution dans l'acide nitrique.

Anal. 0/0 : P_2O_5 , 47,1; Fe_2O_3 , 52,7; $Fe_2O_3/P_2O_5 = 0,99$.

Réduction. — La réduction du phosphate de fer a déjà été étudiée par F. Olmer (10), dans un appareil analogue au nôtre. Il a constaté que la réduction qui commence à 380° pour ce produit seulement séché et à 460° pour un produit calciné, conduit d'abord au pyrophosphate ferreux, puis celui-ci est réduit à partir de 620° en donnant le phosphure FeP .

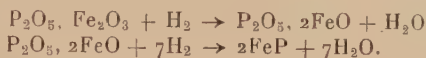
Nous chargeons dans l'appareil $1/2\ 000$ PO_4Fe , soit 0,0754 g. du produit préparé comme indiqué ci-dessus.

La réduction commence de façon sensible à 460° , s'arrête et reprend à 620° ; elle devient alors très rapide. Il n'y a pas de dépôt de phosphore à la sortie du four. Le calcul de la quantité d'hydrogène disparu donne :

$0,3 \cdot 10^{-3} H_2$ au palier — $2,0 \cdot 10^{-3} H_2$ en fin de réduction.

On en déduit pour 2 mol. PO_4Fe ou $\text{P}_2\text{O}_5, \text{Fe}_2\text{O}_3$, le départ de : $0,3 \times 4000 = 1,2$ atome d'oxygène au palier et de $2,0 \times 4000 = 8$ atomes d'oxygène en fin de réduction. Ces chiffres correspondent bien aux résultats de F. Olmer. L'écart entre 1,2 et le chiffre 1 qui correspond à la formation du pyrophosphate ferreux $\text{P}_2\text{O}_5, 2\text{FeO}$ s'explique par la faible quantité d'hydrogène disparu, ce qui entraîne une grande erreur relative.

Le produit final de la réduction est le phosphure FeP .



Phosphates de cobalt.

Nous réduisons les ortho, pyro et métaphosphates de cobalt de façon à avoir des rapports Co/P différents. Nous pouvons ainsi espérer obtenir des phosphures différents.

1) ORTHOPHOSPHATE NEUTRE DE COBALT

Préparation. — Nous préparons l'orthophosphate de cobalt en versant à l'ébullition une solution de phosphate disodique à 0,1 mol. par litre, dans un excès de solution de chlorure de cobalt à 0,2 mol. par litre. Le précipité rose décante bien. Il est lavé, filtré et séché à l'étuve à 130° . Il devient violet.

Analyse. — Nous utilisons une méthode analogue à celle qu'a utilisée M. Jolibois pour le dosage des phosphures de nickel (18). Une prise est dissoute dans l'acide chlorhydrique et P_2O_5 est dosé par précipitation du phosphate ammoniacomagnésien après neutralisation par l'ammoniaque. Le précipité, qui contient un peu de cobalt, comme l'indique sa couleur légèrement bleutée, est redissous dans l'acide chlorhydrique et reprécipité par l'ammoniaque après addition d'un peu de mixture magnésienne. On le calcine et on pèse le pyrophosphate de magnésium obtenu. Le filtrat est évaporé à sec au bain-marie, puis au bain de sable pour chasser la plus grande quantité possible de chlorure d'ammonium. On reprend alors par quelques centimètres cubes d'acide sulfurique et on chauffe jusqu'à dégagement de vapeurs de SO_3 . On reprend par l'eau, et on dose le cobalt par électrolyse dans les conditions ordinaires.

Anal. o/o : P_2O_5 , 33,9 ; CoO , 53,4 ; H_2O , 12,3 ; $\text{CoO/P}_2\text{O}_5 = 3,01$.

2) PYROPHOSPHATE DE COBALT

Préparation. — Nous le préparons en versant une solution de pyrophosphate de sodium à 0,05 mol. par litre dans une solution en excès de chlorure de cobalt à 0,1 mol. par litre. Le précipité rose gélatineux ne décante pas. Nous le séparons à la centrifugeuse et nous le lavons sur filtre. Séché à l'étuve à 130° il devient violet.

Analyse. — Nous employons la même méthode que pour l'orthophosphate, mais après ébullition de la solution pour transformer l'acide pyro en acide ortho.

Anal. 0/0 : P_2O_5 , 44,7 ; CoO , 47,5 ; H_2O , 6,9 ; $CoO/P_2O_5 = 2,02$.

3) MÉTAPHOSPHATE DE COBALT

Préparation. — L'essai de précipitation avec le trimétaphosphate de sodium ne donne rien. Nous utilisons alors la méthode de Maddrell (24). Du sulfate de cobalt est traité par de l'acide orthophosphorique en excès ; on évapore au bain de sable et on chauffe le résidu à 300°. Nous devons calciner le produit à 800° pour ne pas avoir d'excès de P_2O_5 .

Analyse. — Nous employons la même méthode que ci-dessus, après transformation de l'acide méta en acide ortho. Pour ce faire, la solution nitrique est additionnée de nitrate d'ammonium, et évaporée au bain de sable, jusqu'à ce qu'il n'y ait plus, dans le fond du bécher, qu'une fine couche de liquide. On rajoute de l'eau et de l'acide nitrique et on évapore une deuxième fois de la même façon.

Anal. 0/0 : P_2O_5 , 65,6 ; CoO , 34,2 ; $CoO/P_2O_5 = 0,99$.

Réduction. — a) ORTHOPHOSPHATE DE COBALT. — Nous chargeons dans l'appareil 1/4 000 de $(PO_4)_2CO_3$ préparé comme indiqué ci-dessus et calciné à 500°. La réaction commence de façon sensible à 550° et devient brutale à 600°. Elle se termine, et la réduction est alors complète à 660°, comme le montre le calcul de la quantité d'hydrogène disparu, qui donne $2,0 \cdot 10^{-3} H_2$. Il n'y a pas de dépôt de phosphore et la nacelle contient une poudre noire. La pesée de la nacelle donne un poids restant de 0,058 g., ce qui correspond à 2 0/0 près à 1/4 000 Co_3P_2 .

On ne peut pas en conclure que le produit obtenu est le composé défini répondant à la formule CO_3P_2 , car on est parti d'un composé contenant du phosphore et du cobalt dans le même rapport. En fait, nous verrons, par la suite, qu'il s'agit du mélange des phosphures CoP et Co_2P .

b) **PYROPHOSPHATE DE COBALT.** — La réduction est tout à fait analogue à celle de l'orthophosphate. Elle commence à 560° et elle est très rapide. Elle est terminée à 700° , nous arrêtons le chauffage à 790° . Il n'y a pas de dépôt de phosphore. Il reste dans la nacelle une poudre noire dont le poids correspond à CoP . Comme pour l'orthophosphate, on ne peut en conclure que le produit obtenu est le composé défini répondant à cette formule. En fait, nous verrons par la suite qu'il s'agit bien du phosphure CoP .

c) **MÉTAPHOSPHATE DE COBALT.** — La réduction est analogue aux deux précédentes, mais plus lente. Elle n'est terminée qu'à 850° , nous arrêtons le chauffage à 950° . Dès 675° , il se forme un dépôt de phosphore à la sortie du four. La nacelle qui contient une poudre noire, accuse une perte de poids de 0,0471 g., soit 0,032 g. d'oxygène (puisque tout l'oxygène du produit chargé ($1/3\ 000 (\text{PO}_3)_2\text{Co}$) a été enlevé), et donc 0,0151 de phosphore qui représente $1/2\ 000 \text{P}$. Il reste, par suite, dans la nacelle $1/3\ 000 \text{Co}$ et $1/6\ 000 \text{P}$, ce qui correspond à la formule Co_2P . Comme nous arrivons à un rapport CoP simple, alors qu'une partie du phosphore a distillé, il y a de grandes chances pour que le produit obtenu soit un composé défini. Nous recommençons d'ailleurs l'expérience en allant jusqu'à $1\ 000^{\circ}$ et en maintenant cette température pendant 1 heure, nous obtenons le même résultat. On peut donc conclure que le produit obtenu est bien le phosphure Co_2P .

Réduction en présence de phosphate d'étain. — Les expériences précédentes nous ont fourni des produits dont la composition répondait aux formules Co_3P_2 , CoP et Co_2P . Mais les proportions de phosphore et de cobalt dans les deux premiers, sont celles des phosphates de départ. Il n'est donc pas sûr que l'on ait bien obtenu des composés définis. Par contre, si l'on obtenait ces mêmes proportions en opérant en présence d'un excès de phosphore, cette conclusion s'imposerait. Or, nous avons vu précédemment que les phosphates d'étain étaient réduits à partir de 600° avec libération de phosphore et qu'il restait l'étain métallique. Nous nous inspirons, d'autre part, de la méthode de M. Jolibois (18) qui préparait par synthèse des phosphures métalliques en présence d'étain et de phosphore en excès, l'étain servant de volant par suite de la formation de phosphures d'étain instables. Nous réduisons à différentes températures des mélanges de phosphate de cobalt et de phosphate d'étain. Il se forme ainsi, en présence d'un excès de phosphore, les phosphures de cobalt les plus riches en phosphore, stables à la température considérée. Ces phosphures se dissolvent dans l'étain et, au refroidissement, ils cristallisent. Nous les séparons en attaquant le culot métallique par l'acide chlorhydrique concentré qui dissout l'étain et non les phosphures.

Préparation du mélange. — De façon à obtenir un mélange intime, nous chauffons au bain de sable jusqu'à attaque complète de l'étain et évaporation à sec, un mélange d'étain en poudre, de nitrate de cobalt, d'acide nitrique concentré et d'acide phosphorique, en proportions calculées pour avoir environ 2 atomes de phosphore et 5 d'étain pour 1 atome de cobalt. Nous calcinons le produit obtenu pour décomposer le nitrate qui n'aurait pas été transformé et pour chasser l'acide nitrique et les vapeurs nitreuses.

Réduction. — Les expériences précédentes de réduction des phosphates de cobalt nous ont montré qu'il existait au moins un phosphore aussi riche en phosphore que CoP , stable au moins jusqu'à 790° et pouvant s'obtenir par réduction du phosphate de cobalt. Vers 950° c'est le phosphore Co_2P que l'on obtient. Nous faisons alors deux expériences, l'une à 750° , l'autre à 950° . Nous utilisons l'appareil qui nous a déjà servi pour la préparation du phosphore, que nous avons décrit à propos de la réduction du phosphate de plomb. Dans les deux cas, du phosphore se dépose à la sortie du four et il reste dans la nacelle un culot métallique que nous attaquons par de l'acide chlorhydrique concentré. Nous obtenons une poudre cristalline grise d'aspect métallique. Au microscope, le produit obtenu à 750° se présente sous forme de prismes hexagonaux courts; le produit obtenu à 950° , sous forme de baguettes hexagonales dont les faces sont attaquées (la solution était d'ailleurs légèrement bleutée, et avait donc dissous du cobalt). Nous analysons les deux produits, comme les phosphates de cobalt, après les avoir dissous dans l'acide nitrique. Les résultats sont rassemblés dans le tableau suivant :

	Produit obtenu à 750°		Teneurs th. pour CoP	Produit obtenu à 950°		Teneurs th. pour Co_2P
Teneur en P.	34,7	35,0	34,5	20,9	21,0	20,8
Teneur en Co.	65,0	64,8	65,5	79,0	78,8	79,2

C'est donc bien le phosphore CoP que l'on obtient vers 750° par réduction des phosphates contenant plus d'un P pour un Co. Par ce mode de réduction, en présence d'un excès de phosphore, on n'obtient pas Co_3P_2 .

Analyse aux rayons X. — Les diagrammes Debye et Scherrer des différents phosphures de cobalt que nous avons préparés ont été obtenus avec la raie K_α du fer. Nous les avons représentés schématiquement figure 6 en portant les intensités relatives en ordonnées et

le double de la distance du centre du diagramme aux raies, en abscisses. Nous avons le même diagramme pour le produit de la réduction du pyrophosphate $P_2O_7Co_2$ et pour le phosphure CoP obtenu par la réduction en présence de phosphore et d'étain. Nous avons un autre diagramme pour le phosphure Co_2P obtenu d'une part par la réduction du métaphosphate à 950° , et d'autre part, par la réduction en présence de phosphate d'étain à 950° . Le diagramme du produit de la réduction de l'orthophosphate $(PO_4)_2Co_3$ est la superposition des deux précédents. Ces deux diagrammes coïncident avec ceux qu'ont obtenus Biltz et Heimbrecht (25) avec des phosphures préparés par synthèse.

Nous voyons donc que le produit de la réduction de l'orthophosphate de cobalt n'est pas un produit défini, mais un mélange des phosphures CoP et Co_2P . Le phosphure Co_3P_2 signalé par Rose (26), s'il

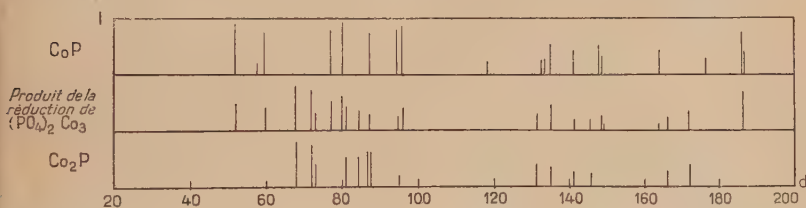


Fig. 6. — Diagrammes Debye et Scherrer des phosphures de cobalt.

existe, ne peut pas être préparé par voie sèche à chaud. Ces résultats sont conformes à ceux de Biltz et Heimbrecht, qui n'ont pu montrer par l'analyse tensimétrique et par les rayons X que l'existence de CoP et de Co_2P . Toutefois, nous obtenons Co_2P à une température un peu inférieure à celle (1100°) que ces deux auteurs indiquent pour la décomposition de CoP .

Phosphates de nickel.

— De même que pour le cobalt, nous réduisons les phosphates ortho, pyro et méta de nickel.

a) ORTHOPHOSPHATE DE NICKEL. — **Préparation.** — Nous essayons de l'obtenir par précipitation à partir d'une solution de phosphate disodique, mais le précipité gélatineux obtenu ne correspond pas à un composé défini. Nous utilisons alors la méthode indiquée par Ephraïm et Rossetti (27) pour la préparation de phosphates cristallisés. Du carbonate de nickel en suspension dans l'eau est attaqué à 60° par de l'acide phosphorique en proportion calculée pour avoir $1,5P_2O_5$ pour

3NiO. Le mélange est agité mécaniquement pendant 12 heures. Le précipité cristallin est lavé à l'eau, filtré et séché à l'étuve.

Analyse. — Nous opérons exactement comme pour les phosphates de cobalt.

Anal. o/o : P_2O_5 , 28,0 ; NiO, 43,6 ; H_2O , 28,5 ; $NiO/P_2O_5 = 2,98$.

b) PYROPHOSPHATE DE NICKEL. — **Préparation.** — Nous le préparons en versant une solution de pyrophosphate de sodium à 0,05 mol. par litre dans un excès de solution de chlorure de nickel à 0,1 mol. par litre. Le précipité vert décante assez bien. Il est lavé à l'eau, filtré et séché à l'étuve.

Analyse. — L'analyse conduite comme pour le pyrophosphate de cobalt, donne :

Anal. o/o : P_2O_5 , 43,2 ; NiO, 46,4 ; H_2O , 10,3 ; $NiO/P_2O_5 = 2,04$.

c) MÉTAPHOSPHATE DE NICKEL. — **Préparation.** — L'essai de précipitation avec une solution de métaphosphate de sodium ne donne rien. Nous utilisons alors la méthode de Maddrell (28). De l'oxyde de nickel est traité par de l'acide orthophosphorique en excès ; on évapore au bain de sable, on chauffe le résidu à 300° et on calcine à 800°.

Analyse. — Nous opérons comme pour le métaphosphate de cobalt.

Anal. o/o : P_2O_5 , 65,9 ; NiO, 33,9 ; $NiO/P_2O_5 = 0,99$.

Réduction. — *a) ORTHOPHOSPHATE.* — Nous chargeons dans l'appareil 1/4 000 $(PO_4)_2Ni_3$ préparé comme indiqué ci-dessus et calciné à 600°. La réduction commence de façon sensible à 450°, donc à température plus basse que dans le cas du phosphate de cobalt. Elle est terminée à 700°, et de façon complète comme l'indique le calcul de la quantité d'hydrogène disparu, qui donne $2,0 \cdot 10^{-3} H_2$. Il y a un dépôt de phosphore à la sortie du four.

La nacelle contient une poudre gris noir à aspect métallique pesant 0,056 g. Or, le produit initial contenait 3/4 000 Ni, soit 0,0440 g. La différence 0,012 g. ne peut être que du phosphore. Pour 1 atome de Ni, on a donc :

$$\frac{0,012 \times 4000}{3 \times 31} = 0,52 \text{ atome de P.}$$

Le produit obtenu correspond donc à la formule Ni_2P .

b) PYROPHOSPHATE. — Nous chargeons dans l'appareil 2/7 000 $P_2O_7Ni_2$ préparé comme indiqué ci-dessus et calciné à 600°. La réduction est

tout à fait analogue à la précédente. Dès 630°, il apparaît un dépôt de phosphore à la sortie du four. La poudre gris noir qui reste dans la nacelle pèse 0,043 g. Le produit contient donc en plus de 4/7000 Ni $= 0,0335$ g. 0,0095 g. de phosphore, soit : $\frac{0,0095 \times 7000}{4 \times 31} = 0,53$ atome de P pour 1 atome de Ni. Le produit obtenu correspond donc encore à la formule Ni_2P .

c) MÉTAPHOSPHATE. — La réduction est analogue aux deux précédentes, mais commence à température plus élevée, 600° au lieu de 450°. Cette différence peut d'ailleurs être due à la forte calcination qu'a subi le métaphosphate au cours de sa préparation. La réduction n'est terminée qu'à 1000°. Dans ce cas encore, il reste dans la nacelle une poudre gris noir dont le poids correspond à Ni_2P .

De ces trois expériences nous pouvons conclure que les phosphates de nickel sont réduits par l'hydrogène, avec formation de phosphure de nickel Ni_2P . Ceci concorde avec les résultats obtenus par M. Jolibois (18) qui avait trouvé que NiP_2 se dissocie à 650°, et que les composés Ni_3P_2 et NiP n'existent pas. De même Biltz et Heimbrecht (29) ont fait l'étude systématique des phosphures de nickel par mesure des tensions de dissociation et ont trouvé qu'au-dessus de 750° le phosphure stable est Ni_2P .

Les diagrammes Debye et Scherrer obtenus avec la raie K_α du Cu pour les trois produits précédents sont identiques entre eux et identiques (avec quelques raies de faible intensité en moins) à celui qu'ont obtenu Biltz et Heimbrecht pour le phosphure Ni_2P .

Réduction en présence de phosphate d'étain. — Nous opérons comme pour le cobalt et nous obtenons le phosphure Ni_2P sous forme d'aiguilles grises à section hexagonale de 1 mm. de long environ. Leur spectre de poudre est le même que le précédent.

Phosphates de cuivre.

a) ORTHOPHOSPHATE NEUTRE DE CUIVRE. — **Préparation.** — Nous préparons l'orthophosphate de cuivre en versant lentement une solution de phosphate disodique à 0,04 mol. par litre dans une solution en excès de 0,1 mol. par litre de sulfate de cuivre que nous agitons fortement. Si l'on n'opère pas avec un grand excès de sulfate de cuivre, on obtient un composé non défini contenant moins de cuivre que l'orthophosphate neutre. Le précipité bleu décante facilement. Il est lavé à l'eau, filtré et séché à l'étuve à 110°. Il devient vert.

Analyse. — P_2O_5 est dosé par la méthode ordinaire au molybdate d'ammonium après dissolution dans l'acide nitrique. Le cuivre est

dosé par iodométrie après dissolution dans l'acide sulfurique et neutralisation presque complète par l'ammoniaque. On ajoute de l'iodure de potassium en grand excès et on titre l'iode libéré par une solution titrée d'hyposulfite. La teneur en eau est obtenue par calcination au rouge.

Anal. o/o : P_2O_5 , 35,6 ; CuO, 60,0 ; H_2O , 4,5 ; $CuO/P_2O_5 = 3,02$.

b) PYROPHOSPHATE DE CUIVRE. — Préparation. — Nous le préparons en versant une solution de pyrophosphate tétrasodique à 0,04 mol. par litre dans une solution en faible excès à 0,09 mol. par litre de sulfate de cuivre. Le précipité bleu pâle décante bien. Il est lavé à l'eau, filtré et séché à l'étuve à 110°.

Analyse. — L'analyse est conduite comme celle de l'orthophosphate. Mais avant de précipiter le phosphomolybdate d'ammonium, nous faisons bouillir la solution nitrique pour transformer l'acide pyro en acide orthophosphorique. La teneur en eau a été obtenue par calcination à 800°. A 400° le pyrophosphate de cuivre ne perd son eau que très lentement et il en reste toujours des traces : d'autre part, le corps, une fois refroidi, est alors très hygroscopique. Vers 500° il se produit une transformation qui porte le corps à l'incandescence. Il perd alors ses dernières traces d'eau et son hygroscopicité. Il ne se produit rien de tel pour l'orthophosphate qui perd toute son eau à basse température et qui n'est pas hygroscopique.

Anal. o/o : P_2O_5 , 42,0 ; CuO, 47,3 ; H_2O , 10,8 ; $CuO/P_2O_5 = 2,01$.

L'hydrate $P_2O_7Cu_2 \cdot 2H_2O$ contient 10,7 o/o H_2O .

Réduction. — *a) ORTHOPHOSPHATE.* — Nous chargeons dans l'appareil 1/4 000 de molécule $(PO_4)_2Cu_3$, soit 0,0952 g. du produit préparé comme indiqué ci-dessus et calciné à 800°. La réduction se produit en deux étapes. Elle commence de façon sensible vers 300° et s'interrompt vers 400°. Elle reprend vers 630°, elle est très rapide à 720° et se termine à 790°. A partir de 710°, on observe à la sortie du four, sur la paroi du tube de silice, un dépôt de phosphore. Après refroidissement, nous faisons une prise de gaz et nous constatons l'absence de phosphure d'hydrogène : un papier imprégné d'une solution de chlorure mercurique dans l'iodure de potassium, reste incolore, alors qu'il deviendrait jaune en présence de phosphure d'hydrogène, même à l'état de traces.

La nacelle contient une poudre noire d'aspect métallique. Le calcul de la quantité d'hydrogène disparu donne : $0,79 \cdot 10^{-3} H_2$ au palier, $1,9 \cdot 10^{-3} H_2$ en fin de réduction et après retour à la température ambiante. Le deuxième résultat montre que la réduction est prati-

quement complète. La poudre noire obtenue est donc un phosphore de cuivre. La différence de poids de la nacelle avant et après réduction donne 0,0587 g. Or, la charge contenait $\frac{3}{4000}$ Cu, soit 0,0477 g. et la différence 0,0110 g. avec la masse du produit obtenu ne peut être que du phosphore. Pour 1 Cu le produit contient donc : $\frac{0,011 \times 4000}{3 \times 31} = 0,47 \text{ P}$.

Nous recommençons la même expérience avec l'orthophosphate de cuivre précipité et passé à l'étuve à 110° , mais non calciné, qui contient 4,5 o/o d'eau. Nous chargeons une quantité de produit contenant la même quantité ($\frac{1}{4000}$ de molécule) de phosphate anhydre que précédemment.

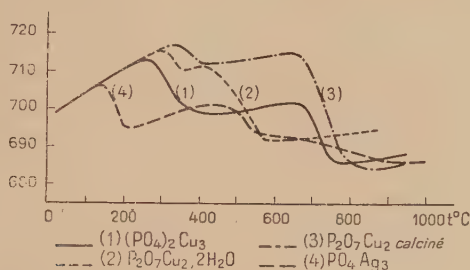


Fig. 7.

La courbe de réduction montre que, comme on pouvait s'y attendre, la température de début de réduction est un peu plus basse, mais aussi que la perte d'hydrogène au palier est plus grande (3,6 au lieu de $3,2 \cdot 10^{-3}$ H₂ par molécule). Cette perte ne correspond d'ailleurs pas à des composés définis. Nous verrons plus loin que ceci est dû à une deuxième réaction de réductions très lente, qui commence peu après 300° , et dont la vitesse serait donc un peu plus grande pour le phosphate non calciné.

Premier stade de réduction.

Nous faisons deux expériences à température constante, l'une à 375° et l'autre à la plus basse température possible, soit 290° .

Réduction à 375° . — Le calcul de la quantité d'hydrogène disparu au palier nous ayant montré que 3 H₂ environ sont utilisés par molécule de phosphate, nous chargeons dans l'appareil $\frac{2}{3000}$ de molécule de $(\text{PO}_4)_2\text{Cu}_3$. Nous laissons croître la température selon la loi habituelle et nous la maintenons fixe quand elle atteint 375° . La baisse de pression ralentit brusquement quand environ $\frac{2}{1000}$ H₂ ont été utilisés ;

elle devient extrêmement lente, mais ne s'arrête pas. Ce n'est qu'au bout de 25 heures que la pression reste fixe. La baisse de pression indique alors que tout l'oxygène a été enlevé. La perte de poids confirme ce résultat. Il reste dans la nacelle une poudre gris noir agglomérée répondant à la formule $\text{CuP } 0,66$. Nous reprendrons l'étude des phosphures de cuivre après l'exposé de la réduction des divers phosphates de cuivre.

Réduction à 290°. — La deuxième partie de la réduction commençant dès 350°, nous cherchons à obtenir les composés intermédiaires mis en évidence par le palier, en opérant à la plus basse température possible. Nous utilisons donc pour cela le phosphate hydraté, plus facilement réductible. Pour avoir une vitesse de réaction suffisante, nous avons dû monter jusqu'à 290°. Nous chargeons dans l'appareil $1/2000$ de molécule $(\text{PO}_4)_2\text{Cu}_3$, soit 0,2022 g. du produit contenant 5,9 o/o d'eau. Nous laissons croître la température jusqu'à 290° et nous la maintenons à cette valeur. Au bout de 2 heures, la pression cesse de décroître.

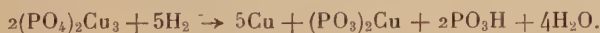
Le calcul de la quantité d'hydrogène disparu après retour à la température ambiante donne $1,24 \cdot 10^{-3} \text{ H}_2$, soit 2,5 mol. d'hydrogène par molécule de phosphate. La nacelle est pesée dès sa sortie du four. Elle contient un produit brun rouge très hygroscopique dont la masse est 0,1767 g.

Analyse. — Le produit est repris par l'eau et filtré. On obtient ainsi une solution (a) d'acide phosphorique, avec un très léger louche traversant les filtres. Le résidu brun rouge est attaqué par de l'acide nitrique chaud étendu de son volume d'eau, il se produit un dégagement de vapeurs nitreuses et on obtient une solution (b) verte de nitrate de cuivre. L'essai au réactif molybdique montre qu'elle ne contient pas P_2O_5 . Il reste un résidu blanc insoluble dans les acides même concentrés et chauds, mais soluble dans l'ammoniaque en donnant une solution (c) bleu foncé. Après acidification par l'acide nitrique, on y caractérise P_2O_5 par le réactif molybdique. Nous avons dosé les ions phosphoriques dans les solutions (a) et (c) par la méthode habituelle au molybdate d'ammonium après évaporation presque complète au bain de sable en présence d'acide nitrique et de nitrate d'ammonium pour transformer l'acide méta en acide orthophosphorique. Nous avons dosé les ions cuivriques dans les solutions (b) et (c) par iodométrie. Les résultats relatifs à deux expériences et rapportés à une molécule $(\text{PO}_4)_2\text{Cu}_3$ sont rassemblés dans le tableau suivant :

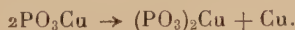
	Solution (a)		Solution (b)		Solution (c)		Total	
	(1)	(2)	(1)	(2)	(1)	(2)	(1)	(2)
[P ₂ O ₅].	0,54	0,53	0	0	0,46	0,48	1,00	1,01
[Cu]			2,52	2,51	0,46	0,47	2,98	2,98
[P ₂ O ₅]								
[Cu]					1,00	1,02		

Ces résultats montrent, tout d'abord, que 2,5 atomes de cuivre ont été libérés à l'état métallique (solution (b)) lors de la réduction d'une molécule de phosphate. 2,5 mol. d'hydrogène ont été utilisées au cours de la réaction, il ne peut pas y avoir eu d'autres réductions et le cuivre contenu dans le résidu blanc insoluble dans les acides est donc à l'état bivalent comme dans le phosphate d'origine. Ce résidu, qui a donné la solution (c), a donc la composition P₂O₅, CuO. C'est le métaphosphate cuivrique. D'autre part, la solution (a), qui est un peu trouble, bleuit très légèrement, avec disparition de louche, lorsqu'on y ajoute un excès d'ammoniaque. Ce trouble est donc dû à un peu de métaphosphate de cuivre qui a traversé le filtre, propriété qui est d'ailleurs assez répandue chez les métaphosphates. Ceci explique que l'analyse de la solution (c) donne une teneur en cuivre un peu inférieure à la valeur 0,5 obtenue par différence entre la quantité de cuivre contenu dans le phosphate de départ et la quantité de cuivre passé à l'état métallique. De même la solution (c) devrait contenir 0,5P₂O₅, ainsi par suite que la solution (a).

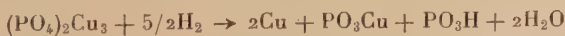
Finalement, on peut formuler la réaction de la façon suivante :



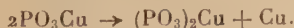
L'absence de phosphate cuivreux ne doit pas nous étonner, car Auger (30) a montré que l'acide métaphosphorique agit au rouge sur le cuivre en donnant du métaphosphate cuivreux, PO₃Cu, qui, au refroidissement, se transforme en métaphosphate cuivrique avec libération de cuivre, suivant la réaction :



On aurait donc ici, à 290°, la réaction :

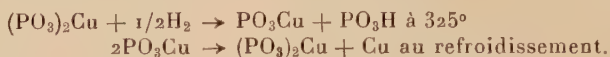


et, au refroidissement, le métaphosphate cuivreux se décomposerait suivant la réaction :



Cette hypothèse est confirmée par l'expérience suivante :

Réduction du métaphosphate cuivrique à 325°. — Nous réduisons à 325° le métaphosphate cuivrique $(\text{PO}_3)_2\text{Cu}$, obtenu par la réduction précédente, séparé du cuivre et de l'acide phosphorique par l'acide nitrique et lavage à l'eau, et séché à l'étuve à 110°. La baisse de pression indique l'utilisation de $1/2$ mol. d'hydrogène par molécule de métaphosphate. Le produit obtenu est brun et très hygroscopique. Le même traitement que précédemment montre que c'est un mélange de cuivre, d'acide phosphorique et de métaphosphate cuivrique. On a donc successivement les deux réactions suivantes :



Deuxième stade de la réduction.

La deuxième partie de la réaction correspond à la réduction du mélange PO_3Cu , PO_3H , 2Cu . Les courbes (1) et (3) de la figure 7 montrent qu'elle commence vers 650° et qu'elle est très rapide. Elle est terminée à 800°. Dans les deux cas, on obtient un produit gris sous forme de poudre agglomérée. La perte de poids indique comme composition : CuP 0,47 dans le cas du phosphate calciné, CuP 0,45 dans le cas du phosphate hydraté.

On connaît, en effet, la quantité de cuivre contenu dans le produit initial et on sait que tout l'oxygène a été enlevé, l'excès de perte de poids sur le poids d'oxygène correspond à un départ de phosphore.

D'autre part, nous verrons plus loin que les « spectres Debye et Scherrer » de ces produits sont identiques à celui de Cu_3P et qu'ils ne contiennent pas les raies de cuivre. Le cuivre libre est donc passé à l'état de phosphure. Nous verrons que l'acide phosphorique n'est réduit que lentement par l'hydrogène, alors qu'ici la réduction est rapide. Ceci s'explique par la présence du cuivre qui s'unit au phosphore :



b) Réduction du pyrophosphate de cuivre. — Nous réduisons le pyrophosphate calciné et le pyrophosphate hydraté. Les deux réactions, bien que représentées par des courbes (2 et 3 de la figure 7) assez différentes, sont tout à fait analogues entre elles et à la réduction de l'orthophosphate.

Nous chargeons dans les deux expériences, une quantité de produit contenant $2/1\,000$ de mol. $\text{P}_2\text{O}_7\text{Cu}_2$. On observe dans les deux cas un dépôt de phosphore à partir de 750° et également un anneau de P_2O_5 , dans le cas du pyrophosphate hydraté. Les deux courbes de réduction

présentent un palier correspondant à une consommation d'environ 1,5 mol. d'hydrogène par molécule de phosphate, la consommation étant plus grande dans le cas du phosphate hydraté. Le premier stade de la réduction commence à 340° pour le pyrophosphate calciné et à 275° pour le pyrophosphate hydraté. On observe une grande différence entre les températures et le début de la deuxième réduction : 650° pour le phosphate calciné et 410° seulement pour le phosphate hydraté.

La quantité d'hydrogène utilisé, calculée après retour à la température ambiante, est de $2,0 \cdot 10^{-3}$ H₂ pour le pyrophosphate calciné, ce qui correspond à une réduction complète, et de $1,8 \cdot 10^{-3}$ H₂ pour le pyrophosphate hydraté, pour lequel la réduction est donc incomplète. Nous avons vu que dans ce dernier cas, il y avait volatilisation d'anhydride phosphorique, ce qui explique que la réduction ne soit pas complète. Les phosphures, obtenus sous forme de poudre noire d'aspect métallique, répondent respectivement aux formules : CuP 0,43 et CuP 0,47.

Premier stade de la réduction.

Comme pour l'orthophosphate, nous avons fait une réduction à 375° et une autre à la plus basse température possible.

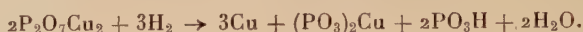
Réduction à 375°. — Comme dans le cas de l'orthophosphate, la réduction d'abord rapide devient très lente, après consommation de 1,5 mol. d'hydrogène. Elle ne s'arrête que lorsque tout l'oxygène a été enlevé ; il reste alors un phosphure en poudre grise agglomérée répondant à la composition CuP 0,70. Un peu de phosphore et d'anhydride phosphorique se sont dégagés.

Réduction à 290°. — Dans le cas du pyrophosphate calciné, la réduction ne commence qu'à 340° et ne s'arrête à cette température que lorsque tout l'oxygène a été enlevé. Dans le cas du pyrophosphate hydraté, la réduction commence à 275° et, si on ne dépasse pas 300°, elle s'arrête lorsque 1,5 H₂ ont été utilisés pour une molécule P₂O₇Cu₂. Nous avons réduit 4/3 000 de molécule P₂O₇Cu₂, le calcul de la quantité d'hydrogène utilisé, après retour à la température ambiante, donne $2,00 \cdot 10^{-3}$ H₂.

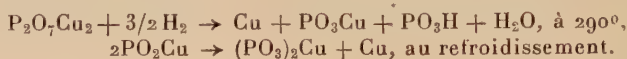
La nacelle contient un produit brun rouge très hygroscopique. L'analyse, conduite comme dans le cas de l'orthophosphate, montre que ce produit contient :

1,9 · 10 ⁻³ Cu libre (ce qui correspond aux 2 · 10 ⁻³ H ₂ utilisés),	
0,65 · 10 ⁻³ P ₂ O ₅ à l'état d'acide,	
0,65 · 10 ⁻³ Cu	} à l'état de sel insoluble,
0,65 · 10 ⁻³ P ₂ O ₅	

soit, pour 2 mol. $P_2O_7Cu_2$: 3 atomes de cuivre, 1 mol. de métaphosphate cuivrique et 2 mol. d'acide métaphosphorique :



Comme pour l'orthophosphate, on a en réalité, les réactions :



Deuxième stade de la réduction.

Il correspond à la réduction du mélange PO_3Cu , PO_3H , Cu . Dans le cas du pyrophosphate calciné, on a le même phénomène que dans le cas de l'orthophosphate. Il reste dans la nacelle le phosphore CuP 0,43. Dans le cas du pyrophosphate hydraté, la réduction commence à température plus basse et nous avons vu précédemment qu'il y avait volatilisation d'acide phosphorique.

Il reste dans la nacelle le phosphore CuP 0,47.

Résumé. — Les phosphates de cuivre sont réduits par l'hydrogène vers 300° , avec formation de métaphosphate cuivreux et d'acide métaphosphorique. Dans le cas de l'ortho et du pyrophosphate, il y a d'abord passage au métaphosphate avec libération de cuivre métallique. Au refroidissement, le métaphosphate cuivreux se décompose en métaphosphate cuivrique et en cuivre.

A partir de 350° , le métaphosphate cuivreux est réduit en donnant du phosphore de cuivre. Cette réaction devient rapide vers 600° . Le mélange cuivre-acide métaphosphorique se réduit de la même façon. Les phosphures à forte teneur en phosphore étant instables à haute température, du phosphore est libéré au cours de la réduction.

ETUDE DES PHOSPHURES DE CUIVRE OBTENUS. RÉDUCTION EN PRÉSENCE DE PHOSPHATE D'ÉTAÏN

Les expériences précédentes nous ont conduits à des phosphures de cuivre ne répondant pas à une formule exacte, sauf Cu_3P_2 , obtenu par réduction à 375° de l'orthophosphate $(PO_4)_2Cu_3$. Mais les proportions étant les mêmes que dans le phosphate de départ, cela ne signifie rien.

Nous avons cherché à obtenir CuP_2 par réduction du métaphosphate $(PO_3)_2Cu$ à 375° . Mais on obtient un phosphore ayant la composition CuP 1,4, un peu de phosphore et d'acide phosphorique se dégageant. Il se présente en une poudre noire, n'ayant pas l'aspect métallique. D'autre part, comme pour le phosphate de cobalt, nous

avons réduit un mélange de phosphate de cuivre et de phosphate d'étain. Nous avons préparé un mélange contenant 3 atomes de P et 5 de Sn pour 1 de Cu, suivant la méthode indiquée pour le phosphate de cobalt, et nous l'avons réduit à 950° . Un abondant dépôt de phosphore se forme à la sortie du four et il reste dans la nacelle un culot métallique. Après attaque par l'acide chlorhydrique concentré, il reste deux sortes de cristaux ; des aiguilles grises brillantes de 1 à 2 mm. de long, et des lamelles hexagonales gris noires brillantes de 2 mm. environ. Nous les séparons à l'aide d'une pointe d'aiguille sous le microscope.

a) Les aiguilles contiennent du cuivre et de l'étain, mais pas de phosphore.

b) Les lamelles hexagonales contiennent du cuivre et du phosphore.

L'analyse, conduite comme celle du phosphate de cuivre, après dissolution du phosphore dans l'acide nitrique concentré et chaud, donne les résultats suivants :

	P	Cu
Teneurs des lamelles.	14,1	85,9
Teneurs théoriques pour Cu_3P	13,96	86,03

Nous avons donc ainsi obtenu des cristaux de phosphure Cu_3P . En résumé, nous avons obtenu les phosphures ayant les compositions suivantes :

Corps réduits	Température	Composition
Mélange phosphates de cuivre et d'étain.	950°	CuP 0,33
$(\text{PO}_4)_2\text{Cu}_3$ calciné	880°	CuP 0,47
» hydraté	890°	CuP 0,45
$\text{P}_2\text{O}_7\text{Cu}_2$ calciné	900°	CuP 0,43
» hydraté	860°	CuP 0,47
$(\text{PO}_4)_2\text{Cu}_3$	375°	CuP 0,66
$\text{P}_2\text{O}_7\text{Cu}_2$	375°	CuP 0,70
$(\text{PO}_3)_2\text{Cu}$	375°	CuP 1,4

Haraldsen (31) a montré par l'analyse tensimétrique et par l'étude aux rayons X, que les seuls phosphures de cuivre définis étaient CuP_2 et Cu_3P , le premier stable jusqu'à 550° , le second stable à haute température et fusible sans décomposition. Par décomposition de CuP_2 , il a obtenu CuP 0,38 et non CuP 0,33, qu'il n'a obtenu que par fusion d'un mélange de cuivre et de phosphore en proportions calculées. Les spectres Debye-Scherrer de ces deux derniers produits sont identiques. Le spectre de CuP_2 compte davantage de raies, mais ressemble à celui de Cu_3P .

Nous avons représenté schématiquement, figure 8, comme pour les phosphures de cobalt, les diagrammes Debye et Scherrer que nous avons obtenus avec la raie K_α du cuivre pour les différents produits de la réduction des phosphates de cuivre. Les diagrammes des cinq premiers ($\text{CuP } 0,33$ à $\text{CuP } 0,47$) sont identiques entre eux et à ceux qu'a obtenus Haraldsen pour $\text{CuP } 0,33$ et $\text{CuP } 0,38$, préparés par synthèse.

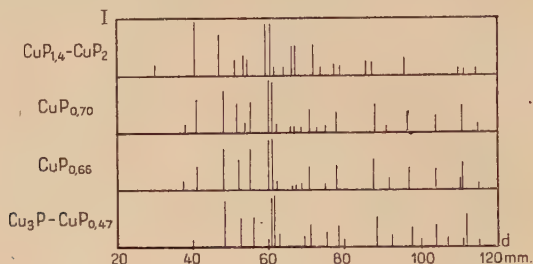


Fig. 8. — Diagrammes Debye et Scherrer des phosphures de cuivre.

Le diagramme de $\text{CuP } 1,4$ est le même que celui obtenu par Haraldsen pour CuP_2 . Les diagrammes de $\text{CuP } 0,66$ et $\text{CuP } 0,70$ comprennent les raies de Cu_3P et, avec une faible intensité, les raies de forte intensité de CuP_2 . Ces diagrammes sont conformes aux résultats de Haraldsen. Nous n'en avons pas obtenu d'autres qui montreraient l'existence de composés intermédiaires entre Cu_3P et CuP_2 . Il semble qu'il existe une zone de solution solide entre $\text{CuP } 0,33$ et $\text{CuP } 0,5$ environ et une autre entre CuP environ et CuP_2 .

Phosphate d'argent.

Préparation. — Nous préparons l'orthophosphate d'argent en versant lentement une solution de nitrate d'argent à $0,03$ mol. par litre dans une solution de phosphate disodique à $0,03$ mol. par litre, en quantité double de celle qui correspond à la réaction, de façon à éviter les occlusions de phosphates mono et diargentiques, ainsi que l'indiquent Baxter et Jones (32). Le précipité gélatineux est filtré, lavé à l'eau chaude, séché à l'étuve et calciné au rouge. Il devient brun foncé à chaud et reprend sa couleur jaune au refroidissement.

Analyse. — L'argent est dosé par précipitation du chlorure d'argent après dissolution dans l'acide nitrique. Le chlorure d'argent est pesé après séchage à l'étuve à 130° . P_2O_5 est dosé dans le filtrat par précipitation du phosphate ammoniac-magnésien. Celui-ci est calciné et le pyrophosphate de magnésium obtenu est pesé.

Anal. 0/0 : P_2O_5 , 16,9 ; Ag_2O , 82,9 ; $\text{Ag}_2\text{O}/\text{P}_2\text{O}_5 = 2,99$.

Réduction. — Nous chargeons dans l'appareil $1/2000$ de mol. PO_4Ag_3 , soit 0,2093 g. du produit préparé comme indiqué ci-dessus. L'examen de la courbe obtenue (fig. 7) montre que la réduction commence de façon sensible à 140° . Le premier stade de la réduction est terminé à 225° , température à partir de laquelle la courbe présente un palier. Puis la réduction reprend à 425° . Elle est terminée à 925° . La courbe présente un point d'inflexion très marqué à 600° . Nous observons un dépôt de phosphore à la sortie du four à partir de 515° , donc dès le début du deuxième stade de la réduction.

La pesée de la nacelle indique un poids correspondant à celui de l'argent dans la charge de départ. Nous vérifions d'ailleurs l'absence de phosphore par l'essai au réactif molybdique après dissolution dans l'acide nitrique.

Le calcul de la quantité d'hydrogène disparu donne :

$$0,8 \cdot 10^{-3} \text{ H}_2 \text{ au palier.}$$

$1,9 \cdot 10^{-3} \text{ H}_2$ en fin de réduction après retour à la température ambiante.

Le deuxième chiffre montre que la réduction n'est pas tout à fait complète.

Le premier correspond, pour 2 mol. PO_4Ag_3 ou P_2O_5 , $3\text{Ag}_2\text{O}$, à l'utilisation de $3,2 \text{ H}_2$. Le calcul étant peu précis en cours de chauffage, on peut admettre qu'en réalité 3H_2 ont été utilisés.

Premier stade de la réduction.

Nous faisons une nouvelle réduction en chargeant $4/3000$ PO_4Ag_3 de façon à utiliser 2H_2 , et en réglant la température à 250° .

Au bout d'une demi-heure environ, la pression cesse de décroître et nous vérifions pendant une demi-heure qu'elle reste constante. Le calcul de la quantité d'hydrogène disparu après retour à la température ambiante, donne $2,0 \cdot 10^{-3} \text{ H}_2$ et confirme donc la supposition précédente.

La nacelle contient un agglomérat blanc grisâtre, très hygroscopique. Sa pesée dès la sortie du four donne, à quelques milligrammes près, le même poids qu'avant la réduction. En reprenant le produit par l'eau, on obtient une solution d'acide phosphorique. Nous lavons à l'eau jusqu'à ce que l'eau de lavage ne présente plus la réaction de P_2O_5 . Il reste une poudre blanche qui prend un éclat métallique lorsqu'on l'écrase au mortier. Nous vérifions l'absence de phosphore par l'essai au réactif molybdique après dissolution dans l'acide nitrique. Le produit obtenu était donc un mélange d'acide phosphorique et d'argent.

La mesure de la quantité d'hydrogène utilisé et les essais précédents montrent qu'on a quantitativement vers 200° :



La réaction indiquée par Colson (5), du déplacement de l'argent par l'hydrogène agissant sur le phosphate d'argent, est donc complète. Elle se produit à vitesse appréciable à partir de 140° .

Deuxième stade de la réduction.

Réduction de l'acide phosphorique en présence d'argent. — La deuxième réaction qui se produit à partir de 425° est la réduction de l'acide phosphorique par l'hydrogène, en présence d'argent réduit et finement divisé. Pour pouvoir apprécier le rôle catalytique de l'argent, nous réduisons de l'acide phosphorique pur (les détails de cette expérience sont exposés plus loin) et nous obtenons la courbe 4 de la figure 9, qui montre que la réduction commence à 550° et qu'elle est très lente. Une partie de l'acide se volatilise et échappe à la réduction. Nous observons un dépôt de phosphore à la sortie du four dès le début

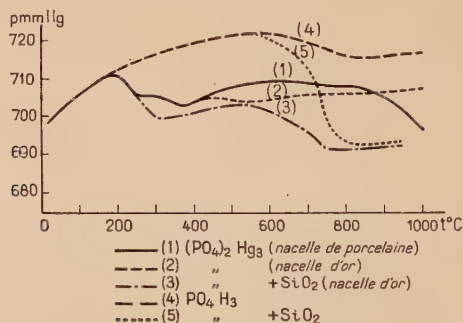


Fig. 9.

de la réduction, et également un anneau blanc de P_2O_5 . L'argent catalyse donc la réduction de l'acide phosphorique par l'hydrogène. En effet, la réaction commence à température plus basse (425° au lieu de 550°) et, comme le montre la comparaison des pentes des courbes, la vitesse est beaucoup plus grande. Ceci explique que la réaction puisse être presque complète en présence d'argent, la plus grande partie de l'acide étant réduite avant de distiller. En l'absence d'argent la vitesse de réaction est plus faible et une proportion notable d'acide distille vers la sortie du four sans être réduite.

Le ralentissement de la baisse de pression vers 600° peut s'expliquer par la volatilisation de l'acide phosphorique qui augmente le nombre des molécules gazeuses.

Le point d'inflexion de la courbe peut s'expliquer par la formation de phosphate de silice à partir des silicates de la nacelle qui est, en

effet, attaquée, le phosphate de silice étant réduit à son tour à température plus élevée. Nous étudierons par la suite la réduction de l'acide métaphosphorique et nous préciserons le rôle de la silice, à propos de la réduction du phosphate de mercure.

Phosphates de mercure.

a) PHOSPHATE MERCURIQUE. — *Préparation.* — Nous préparons l'orthophosphate mercurique en versant une solution de nitrate mercurique à 0,03 mol. par litre, acidifiée par de l'acide nitrique, dans une solution en excès de phosphate disodique à 0,03 mol. par litre. Le précipité blanc, qui décante rapidement, est lavé à l'eau, filtré et séché à l'étuve à 110°.

Analyse. — P_2O_5 est dosé par la méthode habituelle au phosphomolybdate, après dissolution dans l'acide nitrique.

Le mercure est dosé sur une autre prise par précipitation du sulfure par un courant de SH_2 , après dissolution dans l'acide chlorhydrique. Le précipité est lavé à l'eau, filtré sur creuset de Gooch, lavé au sulfure de carbone, puis à l'alcool et séché à l'étuve à 105°. La perte au feu est obtenue par calcination à 500°. Le produit devient jaune à chaud. A plus forte température il fond et se décompose en libérant du mercure.

Anal. 0/0 : P_2O_5 , 18,0 ; HgO , 82,07 ; $HgO/P_2O_5 = 3,01$.

b) PHOSPHATE MERCUREUX. — *Préparation.* — Nous préparons l'orthophosphate mercurieux en versant une solution acide de nitrate mercurieux à 0,06 mol. par litre dans une solution en excès de phosphate disodique à 0,06 mol. par litre.

Le précipité blanc qui décante rapidement est lavé à l'eau, filtré et séché dans le vide en présence de P_2O_5 .

Analyse. — P_2O_5 est dosé comme pour le phosphate mercurique.

Le mercure est dosé par iodométrie. Une prise est dissoute dans l'acide nitrique étendu. On étend la solution à 100 cm³ par de l'eau, on ajoute une quantité déterminée de solution titrée d'iode dans l'iodure de potassium et on dose l'excès d'iode par l'hyposulfite.

Anal. 0/0 : P_2O_5 , 10,0 ; Hg_2O , 89,8 ; $Hg_2O/P_2O_5 = 3,02$.

Réduction. — PHOSPHATE MERCURIQUE. — Nous chargeons dans l'appareil 1/4 000 de molécule $(PO_4)_2Hg_3$, soit 0,1979 g. du produit préparé comme indiqué ci-dessus et calciné à 500°.

La courbe obtenue (fig. 9) ressemble à celle de l'argent et montre

que la réduction se produit en plusieurs stades. Le premier commence vers 200°. Vers 250° on observe un ralentissement brusque de la réaction, mais non un arrêt complet. A partir de 380° et jusqu'à 600° la pression croît à nouveau. Vers 620° la réduction reprend. Elle subit un brusque ralentissement vers 750°, puis continue régulièrement jusqu'à 1025°, température à laquelle nous réglons le four. Au bout d'un quart d'heure, la pression cesse de décroître et reste fixe.

Nous observons à la sortie du four un dépôt de mercure à partir de 380°, et un dépôt de phosphore à partir de 650°. La nacelle ne contient plus rien mais elle a été attaquée et le vernis s'est noirci. Le tube de silice a également été attaqué.

Le calcul de la quantité d'hydrogène disparu donne :

0,4.10⁻³ H₂ au premier palier à 250°,
 0,77.10⁻³ H₂ au deuxième palier à 500°,
 0,94.10⁻³ H₂ au troisième palier à 750°,
 1,9.10⁻³ en fin de réduction après retour à température ambiante.

Ces chiffres correspondent pour 1 mol. (PO₄)₂Hg₃ à :

1,6 H₂ au premier palier, 3,08 H₂ au deuxième palier,
 3,8 H₂ au troisième palier et 8 H₂, en fin de réduction.

Etude du premier palier. — La courbe 1 de la figure 9 montre un brusque ralentissement, mais non un arrêt de réaction vers 250°. Ceci montre la formation d'un ou plusieurs composés intermédiaires plus difficilement réductibles que le produit de départ, mais cependant déjà réductibles à 250°. On ne peut donc espérer les obtenir qu'en opérant à température plus basse. Nous opérons à la plus basse température possible de la façon suivante : nous recommençons l'expérience suivant le processus habituel et maintenons la température fixe dès que la pression commence à baisser, soit à 200°. Au bout d'une heure, la baisse de pression devient brusquement très lente, mais ne s'arrête pas.

Nous laissons alors refroidir le four et nous retirons la nacelle. Elle contient un produit solide blanc recouvert d'un liquide sirupeux hygroscopique. La charge était de 1/1 000 (PO₄)₂Hg₃ et la baisse de pression après retour à la température ambiante indiquait une disparition de 2,1.10⁻³ H₂.

La différence avec le chiffre précédemment trouvé n'a rien d'étonnant car, d'une part, nous ne sommes pas en présence d'un véritable palier et, d'autre part, la consommation d'hydrogène dans la première expérience était trop faible pour que le calcul ait pu être suffisamment précis.

La perte de poids au cours de la réduction est de 0,290 g. Le produit est repris par l'eau et filtré. Dans le filtrat (a) P₂O₅ est identifié,

puis dosé par la méthode habituelle au molybdate. Le filtrat ne contient plus de mercure. Le solide blanc (b) est soluble dans l'acide nitrique dilué.

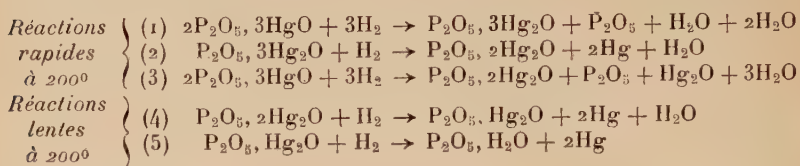
La solution contient des ions mercurieux et phosphoriques, mais ne contient pas d'ions mercuriques. En effet, elle ne précipite plus par passage de SH_2 , après précipitation des ions mercurieux par le chlorure de sodium et filtration. L'analyse a été conduite comme pour le phosphate mercurieux. Sur une autre prise, le mercure a été dosé par précipitation du sulfure après oxydation. Les résultats sont les mêmes. La différence avec la quantité de mercure contenu dans la charge représente la masse de mercure qui est passé à l'état métallique et qui a distillé. Les analyses des produits obtenus dans trois expériences ont donné les résultats suivants, exprimés en millimolécules. Dans l'expérience (1) nous avons arrêté le chauffage dès le ralentissement de la baisse de pression, dans l'expérience (2) lorsque la pression ne baissait plus que lentement, dans l'expérience (3) une heure après le début de la réaction lente.

Ces résultats montrent que l'on n'arrive pas à un composé défini, mais à un mélange de pyro et de métaphosphate mercurieux. En laissant la réaction se poursuivre très longtemps, le terme final de la réduction est l'acide métaphosphorique, tout le mercure passant à l'état métallique.

	(1)	(2)	(3)
Quantité d'hydrogène utilisé (H_2).	1,90	2,16	2,32
Teneur en P_2O_5 (a).	0,422	0,450	0,437
» (b).	0,590	0,560	0,567
Total.	1,01	1,01	1,00
Teneur en Hg_2O (b)	1,11	0,815	0,698
Rapport $\text{Hg}_2\text{O}/\text{P}_2\text{O}_5$ (b)	1,88	1,45	1,23
Hg métallique ($3-2\text{Hg}_2\text{O}$).	0,78	1,37	1,60
Hydrogène nécessaire à la réduction $\text{Hg} + \text{Hg}_2\text{O}$	1,89	2,18	2,30

On peut alors interpréter l'allure de la courbe en supposant que, dès le début de la réduction, plusieurs réactions se produisent. Étant donné que la réduction à 200° donne, d'une part, l'acide phosphorique et, d'autre part, du mercure libre et des phosphates mercurieux, et que le rapport $\text{Hg}_2\text{O}/\text{P}_2\text{O}_5$ dans le résidu solide tend vers 1 quand on laisse la réaction lente se produire longtemps, on doit avoir formation rapide d'orthophosphate mercurieux et d'acide phosphorique (réaction 1). L'orthophosphate mercurieux donne rapidement du pyrophosphate avec libération de mercure (réaction 2). On peut également avoir formation directe de pyro et de métaphosphate mercurieux (réaction 3).

Le pyrophosphate donne lentement à 200°, rapidement à partir de 300°, du métaphosphate avec libération de mercure (réaction 4). Le métaphosphate donne très lentement à 200°, rapidement à partir de 300° de l'acide phosphorique avec libération de mercure (réaction 5).



Réduction de l'orthophosphate mercurieux. — Ce qui précède est confirmé par la réduction de l'orthophosphate mercurieux. En effet, la courbe montre que la réduction est plus lente jusqu'à 300° et que le palier est moins marqué que dans la réduction de l'orthophosphate mercurique, ce qui s'explique par l'augmentation de la proportion des réactions lentes (4 et 5) par rapport aux réactions rapides dont seule la réaction (2) subsiste.

Etude du deuxième palier. — Le deuxième palier, très net, qui montre la formation d'un composé stable, correspond à une disparition de 3 mol. d'hydrogène par molécule de phosphate, ce qui peut correspondre, comme dans le cas de l'argent, à la formation de l'acide phosphorique. Pour nous en assurer, nous réduisons 2/3 000 $(\text{PO}_4)_2\text{Hg}$, en nous arrêtant au palier 400°. Le calcul de la quantité d'hydrogène disparu, après retour à la température ambiante, donne $2,00 \cdot 10^{-3} \text{H}_2$. Du mercure s'est condensé à la sortie du four et la nacelle contient un liquide sirupeux. Nous pesons celle-ci dès sa sortie du four et nous trouvons un poids de produit de 0,110 g. Ce poids augmente rapidement par absorption d'eau. Le produit se dissout dans l'eau, mais il se forme un louche de phosphate de silice et nous constatons que la nacelle a été attaquée. Nous vérifions par passage d'un courant de SH_2 l'absence de traces de mercure.

Nous recommençons l'expérience avec une nacelle en or (la réaction se produisant au delà de 300°, il ne peut se former d'amalgame).

Le produit obtenu, qui pèse 0,109 g. immédiatement après sa sortie du four, se dissout entièrement dans l'eau.

Nous dosons P_2O_5 , après ébullition avec de l'acide nitrique et du nitrate d'ammonium, pour transformer les acides pyro et méta en acides ortho, par la méthode habituelle au molybdate d'ammonium, et nous trouvons $0,667 \cdot 10^{-3} \text{P}_2\text{O}_5$, soit 2/3 000 P_2O_5 , c'est-à-dire la quantité contenue dans la charge. Il n'y a donc pas volatilisation de l'acide formé. D'autre part, il ne peut pas s'être formé d'acide du phosphore moins oxygéné que l'acide phosphorique, car les 3 atomes de mercure, contenus dans la molécule $(\text{PO}_4)_2\text{Hg}_3$, ont été libérés et

3 mol. d'hydrogène seulement ont disparu par molécule de phosphate réduite. Or, 4/3 000 PO_3H pèsent 0,107 g. Comme nous obtenons 0,109 g. et que l'acide a pu absorber de l'eau entre sa sortie du four et sa pesée, nous devons être en présence d'acide métaphosphorique. Effectivement, la neutralisation du produit (obtenue dans une nouvelle expérience, identique à la précédente) par la soude N/10 en présence de phénolphtaléine à 0°, nécessite 20,2 cm^3 (20 cm^3 sont théoriquement nécessaires) pour 1/1 000 P_2O_5 .

Des recherches sur les acides métaphosphoriques et sur les métaphosphates étant poursuivies au laboratoire de l'Ecole des Mines, par M. Jary, il nous a paru intéressant de comparer l'acide ainsi obtenu avec l'acide dimétaphosphorique obtenu par M. Jary par chauffage sous vide d'acide orthophosphorique. M. Jary neutralise exactement par la potasse l'acide dissous dans un minimum d'eau à 0°; il précipite par l'alcool le dimétaphosphate de potassium, le sèche sous vide, et fait son spectre de poudre. Nous avons opéré de la même façon avec l'acide provenant de l'action de l'hydrogène sur le phosphate de mercure. Le spectre aux rayons X du produit obtenu est identique à celui du dimétaphosphate de M. Jary.

La réduction de l'orthophosphate de mercure par l'hydrogène vers 350° donne donc l'acide dimétaphosphorique :



Ceci constitue un mode de préparation de l'acide métaphosphorique pur. Il suffit de faire passer un courant d'hydrogène sur du phosphate de mercure chauffé vers 350°. La vapeur de mercure et la vapeur d'eau, entraînées par le courant d'hydrogène, se condensent à la sortie du four, où l'eau est absorbée par de l'anhydride phosphorique. Pour obtenir de l'acide pur, exempt de silice, il faut employer une nacelle en or. Il n'y a pas de risque de formation d'amalgame, la température de réaction étant supérieure à la température de dissociation de l'amalgame d'or.

Troisième stade de la réduction.

Réduction de l'acide métaphosphorique. — La troisième partie de la réaction correspond à la réduction de l'acide métaphosphorique et du phosphate de silice, puisque nous avons vu que la nacelle était attaquée. Elle commence vers 600° et, dès le début, on observe un dépôt de phosphore à la sortie du four. Vers 700° la pression cesse brusquement de décroître, avant de décroître à nouveau. Ceci s'explique comme dans le cas du phosphate d'argent par la volatilisation de l'acide qui augmente le nombre des molécules gazeuses. D'autre part, cet acide qui distille, attaque le tube de silice. Lorsque la tempéra-

ture du four croît, la partie extrême du tube, qui a été attaquée par l'acide qui s'y est condensé, s'échauffe et atteint une température suffisante pour que le phosphate de silice soit réduit. Ceci est particulièrement mis en évidence dans l'expérience suivante, où nous avons utilisé une nacelle en or pour éviter son attaque par l'acide phosphorique.

Réduction du phosphate mercurique dans une nacelle en or. — Nous faisons la même expérience avec la même charge de phosphate, mais en utilisant une nacelle en or et en arrêtant le chauffage à 900°. La courbe (2) de la figure 9, montre que la première partie de la réduction est identique, mais la réduction de l'acide formé commence plus tôt (475° au lieu de 600°). Vers 550°, la pression croît de nouveau, puis elle reste stationnaire à partir de 700°, ce qui indique une réduction lente. Quand la température atteint 900°, nous la réglons à cette valeur; la pression décroît alors lentement. Puis, nous éteignons le four et laissons refroidir, avant que la pression ne se soit stabilisée. La nacelle est vide, son poids est le même qu'avant l'expérience. La baisse de pression qui se prolongeait alors que la nacelle était vide, ne peut être due qu'à la réduction de P_2O_5 qui a distillé et du phosphate de silice formé par attaque du tube de silice. Il semble donc que la silice retienne P_2O_5 , mais qu'elle n'empêche pas sa réduction. Nous nous en assurons en faisant la même expérience avec un mélange de phosphate de mercure et de silice.

Réduction du phosphate mercurique en présence de silice dans une nacelle en or. — Nous chargeons un mélange de phosphate de mercure et de silice calcinée contenant la même quantité de phosphate que précédemment.

L'examen de la courbe de réduction (fig. 9) met en évidence deux phénomènes :

a) Le premier palier à 275° correspondant à la formation intermédiaire du métaphosphate mercurique et à sa réduction lente est supprimé. La silice favorise donc le déplacement du mercure, ce qui s'explique par la formation du phosphate de silice :



b) La deuxième partie de la réduction avec mise en liberté de phosphore se produit plus rapidement et sans volatilisation d'acide phosphorique, ce qui confirme l'hypothèse précédente. La nacelle ne contient plus que la silice qui était contenue dans le mélange.

Résumé. — La réduction du phosphate de mercure par l'hydrogène se produit de la façon suivante : à 200° plusieurs réactions se produisent ensemble, l'orthophosphate mercurique donne l'orthophosphate

mercureux et l'acide phosphorique. L'orthophosphate mercurique et l'orthophosphate mercureux perdent du mercure et passent à l'état de pyro et de métaphosphate mercureux. A 250° le métaphosphate mercureux donne de l'acide métaphosphorique. Vers 300° tout le mercure distille, et il ne reste plus que de l'acide métaphosphorique.

La deuxième partie de la réduction est donc relative à l'acide métaphosphorique. Celui-ci est réduit à partir de 600° avec libération de phosphore, mais il se volatilise en partie et il attaque le tube de silice.

Réduction de l'acide phosphorique. — Nous avons vu précédemment que l'acide phosphorique en présence d'argent (mélange que nous avons obtenu par la réduction du phosphate d'argent à 200°) est réduit à partir de 425° avec libération de phosphore. Une petite partie de l'acide distille sans être réduite. Nous avons vu, d'autre part, que l'acide métaphosphorique, obtenu par réduction du phosphate de mercure, est réduit à partir de 600°, que cette température s'abaisse à 475° en présence d'or, et qu'une partie de l'acide distille sans être réduite.

Nous avons remarqué que la nacelle de porcelaine et le tube de silice étaient attaqués et que le phosphate de silice ainsi formé était réduit à température plus élevée avec libération de phosphore. Il semble que l'addition de silice à l'acide phosphorique empêche sa volatilisation sans gêner la réduction. Nous réduisons suivant le processus habituel, d'une part de l'acide phosphorique seul, d'autre part, un mélange d'acide phosphorique et de silice. Nous utilisons de l'acide orthophosphorique du commerce à 68 o/o de PO_4H_3 . Nous l'avons titré et nous avons pesé rapidement, pour éviter l'absorption d'eau, deux prises pour les deux expériences de réduction.

La charge, pour l'acide seul est de 0,098 g.

La charge, pour le mélange acide-silice est : 0,097 g. de PO_4H_3 à 68 o/o ; 0,200 g. de SiO_2 .

Dans les deux cas, un dépôt de phosphore commence à se former à la sortie du four vers 650°.

Les courbes (4) et (5) de la figure 9 montrent immédiatement que la réduction se fait beaucoup mieux en présence de silice. Dans le premier cas, la réduction est lente, incomplète, et une grande partie de l'acide se volatilise. Dans le second cas, le calcul de la quantité d'hydrogène utilisé donne $1,65 \cdot 10^{-3} \text{ H}_2$; or, la réduction complète de la charge demanderait $1,7 \cdot 10^{-3} \text{ H}_2$. La nacelle ne contient plus que la silice du mélange initial. Nous constatons donc que la silice retient l'acide phosphorique, mais n'empêche pas sa réduction. Celle-ci commence vers 550° et elle devient rapide vers 700°. La réduction de l'acide phosphorique mélangé à la silice, par l'hydrogène, vers 700°, constitue un mode de préparation du phosphore.

Phosphate de zinc.

Préparation. — Nous préparons l'orthophosphate neutre de zinc en versant une solution de sulfate de zinc à 0,06 mol. par litre dans une solution en excès de phosphate disodique à 0,06 mol. par litre. Le précipité blanc est lavé à l'eau, filtré et séché à l'étuve à 150°.

Analyse. — P_2O_5 est dosé par la méthode habituelle au molbdayte d'ammonium après dissolution dans l'acide nitrique.

Le zinc est dosé par précipitation du sulfure de zinc, suivant la méthode indiquée par Treadwell, et par calcination à l'état de ZnO à 900°. La teneur en eau est obtenue par calcination à 600°.

Anal. o/o : P_2O_5 , 33,5 ; ZnO , 58,3 ; H_2O , 8,4 ; $ZnO/P_2O_5 = 3,03$.

L'hydrate $(PO_4)_2Zn_3, 2H_2O$ contient 8,5 o/o H_2O .

Réduction. — Nous chargeons dans l'appareil 1/4 000 de molécule $(PO_4)_2Zn_3$, soit 0,0965 g. du produit préparé comme indiqué ci-dessus et calciné à 600°.

La réduction commence vers 650°, mais à 1 000° elle est encore lente. Nous avons arrêté l'expérience avant la fin de la baisse de pression, pour ne pas maintenir trop longtemps le four au delà de 1 000°.

A la sortie du four, sur les parois du tube, on observe un anneau blanc et un dépôt duveteux marron foncé. Il n'y a pas de phosphore libre. La nacelle contient un produit marron analogue au dépôt du tube. Il est attaqué par l'acide nitrique avec dégagement de phosphore d'hydrogène spontanément inflammable.

La réduction du phosphate de zinc par l'hydrogène donne donc le phosphure Zn_3P_2 , sublimable vers 1 000°. Ce phosphure, le plus stable des phosphures de zinc, a déjà été préparé, soit par action directe des deux éléments (Schrotter (33), Emmerling (34), Schwyer, Jolibois (18)), soit par réduction d'un mélange d'oxyde de zinc et d'anhydride phosphorique par le charbon (Hvoslef (35), Renault (36)).

Phosphate d'uranium.

Préparation. — Nous préparons l'orthophosphate neutre d'uranium $P_2O_5, 3UO_3$ hydraté en versant ensemble dans un bécber et en volumes égaux, une solution d'acide phosphorique à 0,3 mol. par litre et une solution de nitrate d'uranium à 0,3 mol. par litre. Le précipité jaune qui décante difficilement est filtré, lavé à l'eau et séché

sous vide en présence de P_2O_5 . Le produit calciné à 500° , perd toute son eau, mais est très hygroscopique. Calciné vers 900° , il perd son hygroscopie.

Analyse. — P_2O_5 est dosé par la méthode ordinaire au molybdate d'ammonium après dissolution dans l'acide nitrique. L'uranium est titré par manganimétrie après réduction à l'état d'ion tétravalent par le zinc en présence d'acide sulfurique étendu, suivant la méthode indiquée par Charlot et Bézier (18).

Anal. o/o : P_2O_5 , 13,0 ; UO_3 , 78,2 ; H_2O , 8,6 ; $UO_3/P_2O_5 = 2,98$.

Réduction. — La réduction des phosphates d'uranium a déjà été étudiée par Colani (6). En réduisant au rouge sombre par l'hydrogène respectivement le phosphate diacide d'uranium $(PO_4)_2UO_2H_4$, $3H_2O$ et le phosphate d'uranium $P_2O_7(UO_2)_2$, il a obtenu le pyrophosphate d'uranium tétravalent P_2O_5 , UO_2 et le phosphate basique tétravalent P_2O_5 , $2UO_2$. Par réduction, dans les mêmes conditions, d'un produit impur se rapprochant de l'orthophosphate neutre obtenu par précipitation du nitrate d'uranyle par l'orthophosphate trisodique, il a obtenu un mélange du sel basique précédent P_2O_5 , $2UO_2$ et d'oxyde d'uranium UO_2 . Nous obtenons les mêmes résultats avec l'orthophosphate neutre P_2O_5 , $3UO_3$. La première réduction commence vers 560° , la seconde vers 700° . Nous chargeons 1/7000 de molécule $(PO_4)_2(UO_2)_3$, soit 0,1429 g. du produit préparé comme indiqué ci-dessus et calciné au bec Mecker.

La réduction commence à 550° et, après un palier, reprend à 700° . A partir de 790° , on observe un dépôt de phosphore à la sortie du four.

Le calcul de la quantité d'hydrogène disparu donne :

$$\begin{array}{l} 0,44. 10^{-3} H_2 \text{ au palier,} \\ 1,15 \cdot 10^{-3} H_2 \text{ en fin de réduction.} \end{array}$$

La quantité d'oxygène enlevé à une molécule de phosphate est donc de $0,44 \times 7000 = 3$ atomes d'oxygène au palier et $1,15 \times 7000 = 8$ atomes d'oxygène en fin de réduction. La nacelle, après réduction, contient une poudre marron foncée dont le poids est de 0,116 g. Ce poids correspond à 1 o/o près à $3/7000 UO_2$ et, d'autre part, le passage du phosphate à l'oxyde UO_2 correspond bien à un départ de 8 atomes d'oxygène par molécule.

Nous vérifions par l'essai au réactif molybdique, après dissolution dans l'acide nitrique, que le produit obtenu ne contient pas de phosphore. Le spectre de poudre est le spectre classique de UO_2 .

Nous obtenons donc l'oxyde UO_2 par réduction du phosphate d'uranyle; au-dessus de 750° .

Etude du palier. — Pour obtenir le produit intermédiaire de la réduction, nous réduisons l'orthophosphate d'uranyle à 600°. Nous chargeons 2/3 000 de molécules. Après retour à la température ambiante, le calcul de la quantité d'hydrogène disparu donne $2,0 \cdot 10^{-3} \text{ H}_2$, confirmant le calcul relatif au palier de l'expérience précédente.

Le produit obtenu est jaune vert, non hygroscopique. La perte de poids correspond à 10/0 près à 3 atomes d'oxygène par molécule $(\text{PO}_4)_2(\text{UO}_2)_3$ ou $\text{P}_2\text{O}_5, 3\text{UO}_3$.

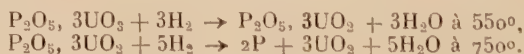
Il est soluble dans l'acide nitrique dilué. On vérifie au réactif molybdique que tout le phosphore est à l'état d'ions phosphoriques. On reconnaît dans la solution, par ses propriétés réductrices, la présence d'uranium tétravalent.

Par son spectre Debye et Scherrer, le produit se présente comme amorphe. Le produit obtenu par réduction à 600° de l'orthophosphate neutre d'uranium hexavalent est donc, soit le phosphate basique d'uranium tétravalent $\text{P}_2\text{O}_5, 3\text{UO}_2$ qui serait amorphe, soit un mélange de phosphate d'uranium et d'oxyde UO_2 amorphe.

Deuxième stade de la réduction.

Le phosphate d'uranium tétravalent est réduit à partir de 750° avec libération de phosphore, et il reste l'oxyde UO_2 .

On peut donc écrire les deux relations :



Conclusions.

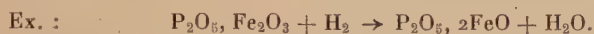
Le présent travail avait pour objet l'étude systématique de la réduction des phosphates par l'hydrogène à une pression voisine de la pression atmosphérique, et à des températures inférieures à 1000°. Nous pouvons envisager les résultats obtenus, sous trois angles différents : comportement général des phosphates à la réduction, classification des métaux d'après les produits obtenus par la réduction de leur phosphate, applications pratiques.

1) PROCESSUS GÉNÉRAL DE LA RÉDUCTION D'UN PHOSPHATE PAR L'HYDROGÈNE

Considérons un phosphate schématisé par la formule $\text{P}_2\text{O}_5, \text{MO}$. Lorsqu'on le chauffe progressivement dans un courant d'hydrogène, la réduction s'effectue en deux stades. Ces deux stades peuvent se

confondre, ou l'un d'eux seulement peut se produire suivant la nature du métal M.

a) Si le métal M existe sous une valence plus petite que dans le phosphate considéré, ou bien s'il est faiblement électropositif, en particulier si c'est un métal noble, le groupe MO est réduit à basse température (300°). Il peut être réduit partiellement et on obtient alors un pyro ou un métaphosphate du métal à sa valence la plus faible :

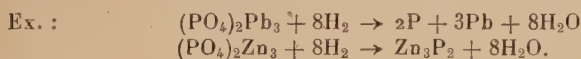


Il peut être réduit complètement et on obtient alors de l'acide phosphorique avec libération du métal :

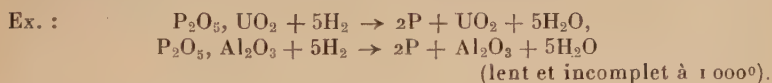


b) A température plus élevée (600°) et si l'oxyde MO n'est pas trop basique, le groupe P_2O_5 est réduit avec libération de phosphore.

Les deux stades se produisent souvent ensemble et on a libération simultanée du phosphore et du métal, ou formation de phosphures.



Si le métal M est très électropositif et donne un oxyde non réductible par l'hydrogène, qui ne soit pas très basique, seul le groupe P_2O_5 est réduit. Le phosphore est libéré et il reste l'oxyde métallique :



2) CLASSIFICATION DES MÉTAUX D'APRÈS LES PRODUITS OBTENUS

a) Métaux ne donnant pas de phosphures ou donnant des phosphures instables à haute température : Ag, Hg, Sn, Pb, Sb, Bi. La réduction de leur phosphate donne le phosphore et le métal.

b) Métaux donnant au moins un phosphure stable à haute température : Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn.

La réduction de leur phosphate donne des phosphures avec ou sans libération de phosphore suivant que le phosphure stable à la température de réduction est moins ou plus riche en phosphore que le phosphate.

c) Métaux ayant plusieurs valences stables : Fe, Hg, U.

La réduction de leur phosphate à basse température conduit au pyro ou au métaphosphate du métal à la valence la plus faible.

d) Métaux très faiblement électropositifs : Cu, Ag, Hg.

La réduction de leur phosphate à basse température donne le métal et de l'acide phosphorique.

e) Métaux très électropositifs dont l'oxyde n'est pas très basique : Al, Si, U.

La réduction de leur phosphate donne du phosphore et l'oxyde métallique.

3) APPLICATIONS PRATIQUES

Nous avons trouvé une méthode de préparation du phosphore à température relativement basse. Cette méthode consiste à réduire par l'hydrogène le phosphate d'un métal des groupes (a) ou (e) ou l'acide phosphorique en présence de silice.

La température de réduction varie de 450° à 800° suivant le métal. Nous avons montré que cette méthode pouvait être appliquée industriellement à partir des phosphates naturels grâce à leur transformation facile en chlorophosphate de plomb qui se réduit comme le phosphate de plomb.

Nous avons trouvé également un mode de préparation de l'acide métaphosphorique pur. Il consiste à réduire le phosphate de mercure à 350° dans un courant d'hydrogène.

(Travail effectué au Laboratoire de Chimie
de l'Ecole Normale Supérieure des Mines)
sous la direction de M. le Professeur Pierre JOLIBOIS

BIBLIOGRAPHIE

- (1) ROSE. — *Pogg. Ann.*, 1826, 6, 209 et 1832, 24, 328.
- (2) BRETT. — *Phil. Mag.*, 1837, 10, 98 et 335.
- (3) STRUVE. — *J. Pr. Ch.*, 1860, 79, 334.
- (4) STRUVE. — *J. Pr. Ch.*, 1860, 79, 339.
- (5) COLSON. — *C. R.*, 1898, 127, 961.
- (6) COLANI. — *Ann. Ch. Phys.*, 1907, 12, 59 et *C. R.*, 1903, 137, 382.
- (7) NEOGI et ADHICARY. — *Z. Anorg. Chem.*, 1911, 62, 209.
- (8) IPATIEW et NIKOLAJEW. — *Ber.*, 1926, 59, 1412.
- (9) JANSSEN. — *Z. Anorg. Chem.*, 1932, 210, 120.
- (10) F. OLMER. — *C. R.*, 1937, 204, 1198 et *Thèse*, 1941.
- (11) GUICHARD. — *Bull. Soc. Chim.*, 1926, 39, 1115.
- (12) JOLIBOIS. — *C. R.*, 1921, 172, 809.
- (13) DUNOYER. — *C. R.*, 1939, 208, 520.
- (14) ALDERS et STAHLER. — *Ber.*, 1909, 42, 2261.

- (15) JOLIBOIS et HUTTER. — *C. R.*, 1949, **228**, 1389.
 - (16) JOLIBOIS et CHAUDRON. — *C. R.*, 1931.
 - (17) JOLIBOIS. — Brevet n° 569 878. Office Bletry.
 - (18) JOLIBOIS. — *Thèse*, 1910.
 - (19) WORTMANN et METZEL. — *Chimie analytique*, Treadwell II, 205.
 - (20) CHARLOT et BÉZIER. — *Méthodes Modernes d'Analyse Quant. Minérale* (Masson et Cie), 1945.
 - (21) TREADWELL. — *Chimie Analytique*, 2.
 - (22) FALLER, BILTZ, MEISEL et ZUMBUSCH. — *Z. Anorg. Chem.*, 1941, **3**, 222, 248.
 - (23) BILTZ et WIECHMANN. — *A. Anorg. Chem.*, 1937, **234**, 117.
 - (24) MADDRELL. — *J. Chem. Soc.*, 1846, **3**, 277.
 - (25) BILTZ et HEIMBRECHT. — *Anorg. Chem.*, 1939, **241**, 349.
 - (26) ROSE. — *Ann.*, 1827, **9**, 40.
 - (27) EPHRAÏM et ROSSETTI. — *Hel. Ch. Acta*, 1929, **12**, 1025.
 - (28) MADDRELL. — *J. Ch. Soc.*, 1846, **3**, 277.
 - (29) BILTZ et HEIMBRECHT. — *Z. Anorg. Chem.*, 1938, **237**, 132.
 - (30) AUGER. — *C. R.*, 1907, **144**, 199.
 - (31) HARALDSEN. — *Z. Anorg. Chem.*, 1939, **240**, 337.
 - (32) BAXTER et JONES. — *J. Am. Ch. Soc.*, 1910, **32**, 298.
 - (33) SCHROTTER. — *Sitzb. Akad. Wien*, 1849, 301.
 - (34) EMMERLING. — *Ber.*, 1879, **12**, 152.
 - (35) HVOSLEF. — *Liebigs Ann.*, 1856, **100**, 99.
 - (36) RENAULT. — *Ann. Chim. Phys.*, 1866 [4], **9**, 162 et *C. R.*, 1873, **76**, 283.
-

LIVRES NOUVEAUX

Substances naturelles de synthèse : Préparations et méthodes de laboratoire. Collection publiée par LÉON VELLUZ. Volume VII, par MM. A. ALLAIS, J. MATHIEU, A. PETIT, P. POIRIER et L. VELLUZ, 157 pages, Masson et Cie, éditeurs.

Le tome VII de la collection *Substances naturelles de synthèse* vient de paraître.

On y trouve décrite la préparation de la cortisone (à partir de l'acide désoxycholique suivant l'école de Kendall) avec une note concernant la préparation à partir de stéroïdes végétaux. En plus, le lecteur y trouve la description des préparations de la DL-proline, de la DL-hydroxyproline, du L-(+)-lyxose, de la lyxoflavine et de la DL- α -irone.

Dans les notes annexes, divers procédés généraux concernent les oxydations par l'anhydride sélénieux, l'hydrogénation partielle des acétyléniques, la cyclisation d'alcadiènes, la chloruration par le chlorure de sulfuryle...

Le chapitre des méthodes traite des cyclisations pyrrolique et indolique, ainsi que de la dégradation récurrente des acides aliphatiques (avec application particulière à la série des sucres).

Une note pratique donne une série d'indicateurs de pH (60 indicateurs colorés et 30 indicateurs fluorescents).

Il y a lieu de signaler que l'article sur l'irone a été rédigé avec la collaboration du Dr Y. R. Naves.

Nul doute que ce nouveau tome ne reçoive des chimistes le même accueil que les tomes précédents.

Un tome VIII est en préparation.

A. WILLEMART.

Methoden der Organischen Chemie, HOUBEN-WEY. 4^e édition complètement mise à jour par E. MÜLLER (Tübingen), avec la collaboration de O. BAYER (Leverkusen), H. MEERWEIN (Marburg) et K. ZIEGLER (Mülheim).

TOME VIII : **Combinaisons oxygénées** — 776 pages. Prix relié toile : 98 D.M., éditeur : Georg Thieme Verlag, Stuttgart.

Tous les chimistes connaissent, pour l'avoir utilisée, la publication des *Méthodes de la Chimie Organique* de Houben-Weyl. La 3^e édition en 4 volumes date d'environ 20 ans et a d'ailleurs été traduite en

français. Une 4^e édition, comportant 14 volumes, doit paraître sur 4 années grâce à E. Müller, O. Bayer, H. Meerwein et K. Ziegler.

Dans la préface, E. Müller donne un rapide aperçu de la manière toute nouvelle dont a été conçue cette publication : elle développera surtout les différentes méthodes de préparation vraiment utilisables et mentionnera succinctement les modes d'obtention.

Le 1^{er} volume doit contenir les méthodes générales de travail allant par exemple de l'analyse immédiate à l'emploi des hautes ou basses pressions.

Le 2^e volume sera consacré spécialement à l'analyse organique élémentaire qualitative, quantitative et à l'analyse fonctionnelle.

Par la suite seront décrites les diverses méthodes physiques utilisées par les chimistes organiciens en se bornant à une brève revue des principes, de l'appareillage et de l'utilisation, mais en renvoyant, pour l'obtention de plus de détails, à des ouvrages spécialisés.

La partie principale de l'ouvrage détaillera les méthodes générales de préparation des composés organiques : à savoir l'oxydation, la réduction, la catalyse, les réactions photo-chimiques... la préparation de corps avec des isotopes, etc... Deux chapitres particuliers donneront les préparations et les propriétés des corps contenant des cycles sous tension et des radicaux libres.

Enfin, une partie importante s'occupera des méthodes de préparation et de transformation des corps organiques : hydro-carbures, dérivés contenant des halogènes, dérivés contenant des éléments du groupe de l'oxygène, dérivés contenant des éléments du groupe de l'azote, dérivés contenant du silicium, du bore ou des métaux.

Un volume particulier sera consacré aux composés macro-moléculaires ainsi qu'aux substances naturelles. Un chapitre traitera des matières colorantes synthétiques.

Un dernier volume contiendra un index-auteurs et un index-matières avec des indications sur la littérature chimique, sur la nomenclature, ainsi que sur un nouveau système général symbolique utilisable dans les réactions de Chimie organique.

Le tome VIII, le premier à paraître, permet de se rendre compte de l'esprit qui préside au développement de l'ouvrage : il est particulièrement consacré à la classe si importante des corps oxygénés. Le 1^{er} chapitre sur les peroxydes est dû au Professeur R. Criegee. Le 2^e chapitre sur les dérivés de l'acide carbonique est dû au Dr Petersen, avec la collaboration du Dr Mitrowsky et du Dr A. Dorlars. Le 3^e chapitre sur les nitriles, les isonitriles et l'acide fulminique est dû au Dr P. Kurtz. Le 4^e chapitre sur les acides et leur décarboxylation est dû au Dr H. Henecka, avec la collaboration du Dr E. Ott. Le 5^e chapitre sur les esters est dû au Dr H. Henecka. Le 6^e chapitre sur les dérivés azotés des acides est dû aux Docteurs H. Henecka et P. Kurtz. Un index-

auteurs et un index-matières rend l'ouvrage très facile à consulter ; la bibliographie renvoie aux plus récentes publications.

La compétence des auteurs, qui sont des spécialistes de la Farbenfabriken Bayer de Leverkusen et Elberfeld est un sûr garant de la haute valeur de cet ouvrage qui sera, sans nul doute, tout particulièrement apprécié des chimistes organiciens.

Signalons pour terminer que la présentation, très soignée, de l'éditeur Georg Thieme Verlag, en rend la lecture particulièrement agréable. Les tomes suivants, à paraître, seront attendus avec impatience.

A. W.

Le Gérant : G. MASSON.

DÉPÔT LÉGAL : 1953, 3^e TRIMESTRE, N° D'ORDRE 1674, MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS, PARIS
BARNÉOUD FRÈRES ET C^{ie}, IMPRIMEURS (31.0566). LAVAL, N° 2777. — 7-1953.

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE L'ACTION DU FLUOR SUR LE THIOPHÈNE

Par JEAN NEUDÖRFFER

INTRODUCTION

Lorsqu'on se propose d'étudier les composés organiques du fluor, on peut envisager deux buts essentiellement distincts :

- a) l'obtention de dérivés fluorés de structure déterminée à l'avance,
- b) l'étude du mécanisme de l'action du fluor sur la molécule organique.

Dans le premier cas, on effectue généralement la fluoration à l'aide d'un fluorure métallique ou d'acide fluorhydrique, dans certaines conditions qui ont été bien étudiées.

Dans le second, on emploie le fluor lui-même, ce qui cause de sérieuses difficultés, en raison de ses propriétés chimiques exceptionnelles.

En effet, en dehors des réactions de substitution et d'addition habituelles des halogènes, le fluor possède une forte tendance à provoquer la rupture des molécules. De plus ces réactions sont fortement exothermiques ; c'est ainsi que l'addition du fluor sur une double liaison dégage 109 kilocalories par molécule tandis que le chlore n'en fournit que 33,8, le brome 20,5 et l'iode 13,4 [Valeurs calculées d'après les énergies de liaison indiquées par Pauling (5)]. De telles réactions sont cependant réalisables, moyennant certaines précautions.

Trois modes de fluoration ont été proposés :

Fluoration d'un solide. — Le composé étudié est attaqué directement (1, 2, 7), ou après dilution dans du fluorure de calcium en poudre (6).

Ann. de Chim., 12^e série, t. 8 (Juillet-Août 1953).

33

Fluoration en milieu liquide. — La matière est dissoute dans un solvant approprié qui devrait être insensible à l'action du fluor (4, 8, 9, 10, 11). Cette condition est difficile à réaliser; l'emploi de tétrachlorure de carbone ou de fréon (difluorodichlorométhane) conduit à une libération de chlore qui réagit pour son propre compte.

Fluoration en phase gazeuse. — Le produit à fluorer, pris à l'état de gaz ou de vapeur, est envoyé dans une enceinte où il réagit avec le fluor, généralement dilué dans l'azote (3, 12 à 21). On a ainsi étudié l'action du fluor sur le méthane (17), l'éthane (12), le benzène (19), l'acétone (18), quelques amines et la pyridine (22), la quinoléine (24).

Aucun hétérocycle pentagonal n'a été traité jusqu'ici. Nous nous sommes proposé, dans ce travail, d'aborder l'étude de l'action du fluor sur le thiophène. Nous décrirons successivement :

une méthode d'analyse des composés fluorés et soufrés,
la méthode de fluoration utilisée,
le fractionnement des produits gazeux,
le fractionnement des produits liquides,
puis nous interpréterons les résultats obtenus.

CHAPITRE PREMIER

MÉTHODE D'ANALYSE DES COMPOSÉS FLUORÉS ET SOUFRÉS

En faisant agir le fluor sur le thiophène, nous avons obtenu des composés contenant du fluor, du soufre, ou ces deux éléments à la fois. Pour suivre leur séparation et effectuer leur analyse quantitative, nous avons dû nous inquiéter de savoir s'il existait un procédé permettant d'opérer sur des prises d'essai aussi réduites que possible, et applicables aux composés gazeux ou volatils.

Ce problème a été envisagé par Matuszack et Brown (25) qui ont dosé le fluor et le soufre contenus à l'état de traces (0,1 o/o) dans des essences de pétrole traitées sur des catalyseurs à base d'acide fluorhydrique.

Ces auteurs mélangent la prise d'essai à un solvant, le plus souvent de l'isooctane, qu'ils brûlent dans une petite lampe à mèche. Les produits gazeux de combustion, divisés en fines bulles par aspiration à travers un disque de verre fritté, passent dans une solution de carbo-

nate alcalin où ils se fixent en donnant les fluorure, sulfate et carbonate correspondants. Après destruction du carbonate à l'ébullition, un titrage à l'aide d'une solution acide donne la somme de l'acide fluorhydrique et de l'acide sulfurique se trouvant dans la prise d'essai. Sur la même solution préalablement tamponnée à l'acétate de sodium, on effectue le dosage volumétrique des fluorures par le nitrate de thorium en présence d'alizarine-sulfonate de sodium. Le résultat permet de calculer la teneur en fluor; combiné au résultat obtenu pour la somme acide sulfurique et acide fluorhydrique, il fournit le soufre.

D'après ces auteurs, il faut effectuer un certain nombre de corrections car, d'une part les sulfates précipitent partiellement par le nitrate de thorium, et, d'autre part, le fluorure de sodium jouerait un effet tampon au cours du dosage acidimétrique. Ces corrections sont calculées à l'aide de coefficients dépendant des valeurs trouvées expérimentalement pour le soufre et le fluor.

On doit aussi remarquer que le soufre est obtenu par différence; par suite tout élément générateur d'un acide volatil, autre que le fluor sera compté comme soufre. Enfin l'expérience nous a montré que lorsqu'on chauffe dans des récipients de verre une solution de fluorure, même très diluée, une partie du fluor se fixe à l'état de fluosilicate.

Pour la mise au point de la méthode d'analyse que nous préconisons, nous avons examiné successivement le dosage des fluorures et celui des sulfates en présence l'un de l'autre, puis l'influence des carbonates. Enfin nous avons recherché une méthode d'obtention, à partir de composés organiques fluorés et soufrés, ou de composés minéraux très stables, d'une solution contenant le fluor et le soufre à l'état de fluorure et de sulfate.

I. — Dosage des fluorures.

On utilise couramment, soit la formation de composés insolubles, soit l'action de la silice.

Au premier groupe se rattachent les dosages gravimétriques à l'état de fluorures de calcium, bismuth (26), thorium, lanthane, cérium. Tous ces composés sont inutilisables ici, par suite de la précipitation des sulfates correspondants. Il en est de même pour le dosage volumétrique par le nitrate de thorium, comme l'avaient déjà signalé Gooch puis Reynold (27).

Les dosages faisant appel à la silice sont fondés sur la réaction réversible :



Cette réaction est spécifique des fluorures. Elle a été utilisée de façons diverses par Travers (28), Wassiliev et Martinoff (29), Geffenken (30), Siegel (31).

Ryss et Beszmenova (32) ont combiné les diverses techniques de la façon suivante :

1) Emploi d'un excès de silice. Celle-ci est obtenue extemporanément sous forme colloïdale en décomposant un silicate alcalin par une solution acide. Elle est beaucoup plus réactive que les suspensions de silice ou de poudre de quartz utilisées par les autres auteurs.

2) Précipitation totale du fluosilicate de potassium en augmentant la concentration en ions K^+ , par addition de chlorure de potassium.

3) Consommation de l'alcali libéré, au fur et à mesure de sa formation, par un excès d'acide titré ajouté au début de la réaction. Après quelques minutes l'excès d'acide est dosé en retour par une solution de potasse.

L'indicateur utilisé est constitué par un mélange à parties égales de solutions alcooliques à 1 o/o de méthylorange et de bleu de méthylène. Ce colorant, violet en milieu acide et vert en milieu alcalin, vire au même pH que l'hélianthine, mais d'une façon beaucoup plus nette.

Pour vérifier la précision de la méthode de Ryss et Beszmenova, nous avons employé un fluorure acide de potassium FK.FH spécialement purifié par recristallisation en milieu acide et séché dans le vide (33). Le titre n'est pas inférieur à 99,9 o/o [Dosage du fluor à l'état de fluorure de calcium, en milieu neutre : Mougnaud (34)].

Pour le dosage volumétrique, une prise d'essai pesée de solution titrée de ce fluorure est introduite dans une petite fiole conique tarée bouchant à l'émeri.

D'autre part, on prépare un volume de solution de silicate contenant approximativement une fois et demie la quantité de silice nécessaire d'après la réaction (1); ce liquide est ensuite exactement neutralisé vis-à-vis de l'indicateur par de l'acide 0,1 N. Le colloïde ainsi obtenu est versé dans la fiole conique, on ajoute 2 g. de chlorure de potassium pour 25 cm³ de liquide, puis à nouveau quelques gouttes d'indicateur, qui vire aussitôt au vert. On verse alors à la burette de l'acide 0,1 N jusqu'à virage au violet franc, stable pendant cinq minutes; la quantité d'acide ainsi utilisée est notée. Après ce temps on titre en retour l'excès d'acide par une solution de potasse 0,1 N; on en déduit l'acide réellement consommé. D'après l'équation (1), 1 cm³ de ClH 0,1 N = 2,85 mg. de fluor.

Dans l'emploi de cette méthode il faut respecter les points suivants :

— La solution initiale doit contenir le fluor à l'état de fluorure

neutre, donc être exactement neutralisée vis-à-vis de la phtaléine du phénol.

— La silice doit être en excès, mais ne pas dépasser le double de la quantité théorique, sans quoi les virages perdent de leur netteté. Il est donc nécessaire de déterminer par un essai préalable l'ordre de grandeur de la quantité de fluor à doser.

Influence des sulfates. — Ils ont été introduits sous forme de solution normale de sulfate de potassium. Le dosage, effectué comme ci-dessus, montre (tableau I) que la présence de l'ion sulfurique ne diminue en aucune façon la valeur de la méthode.

II. — Dosage des sulfates.

Quoique le fluorure de baryum soit relativement soluble (1,61 g./litre à 18°) l'addition de chlorure de baryum à une solution contenant à la fois des fluorures et des sulfates provoque l'apparition d'un précipité contenant les deux sels de baryum. Cet entraînement se produit même si le milieu est assez dilué pour que le fluorure de baryum puisse rester théoriquement en solution; Wiechert et Burandt (35), qui ont signalé ce phénomène, éliminent le fluor du précipité mixte à l'état de fluorure de bore.

On peut éviter cet écueil en complexant, avant la précipitation, le fluor sous forme d'acide fluoborique, dont le sel de baryum est soluble [Porfirev et Barkowskii (36)]. L'expérience nous a montré qu'en utilisant, pour 100 cm³ de liquide contenant moins de 200 mg. de fluor, 1,5 cm³ d'acide chlorhydrique pur et 1 g. d'acide borique, on évite l'entraînement du fluor dans le précipité, tout en réduisant au minimum les pertes de sulfate de baryum par solubilisation (environ 1 pour 300).

A l'aide de ces deux méthodes, nous avons finalement effectué des dosages simultanés de fluor et de soufre dans des solutions titrées. L'ensemble des chiffres obtenus est reporté dans le tableau I.

III. — Élimination des carbonates alcalins.

Lors du dosage des composés organiques fluorés et soufrés, nous effectuons tout d'abord une destruction de la matière organique; le carbone se retrouve à l'état de carbonate alcalin.

Si ce dernier se trouve en quantité importante il faut le détruire

par ébullition en présence d'acide chlorhydrique, avant d'effectuer le dosage des sulfates, de façon à conserver à la solution l'acidité nécessaire pour complexer le fluor. Cette opération doit également être faite avant le dosage acidimétrique des fluorures. Dans ce dernier cas on porte la solution à l'ébullition dans une capsule d'argent en y ajoutant goutte à goutte de l'acide chlorhydrique normal jusqu'à ce que la phtaléine du phénol ne se recolore plus par chauffage. On revient finalement au virage au rose par une solution alcaline.

TABLEAU I

Dosage des fluorures et des sulfates.

	Fluor			Soufre		
	Théorie	Trouvé	Erreur o/o	Théorie	Trouvé	Erreur o/o
Solution pure de fluorure.	48,75	49,03	+ 0,5	0	—	—
	48,75	48,35	— 0,8	0	—	—
	48,75	49,0	+ 0,5	0	—	—
Influence des sulfates sur le dosage des fluorures.	45,76	45,64	— 0,26	80	—	—
	49,31	48,81	— 1	80	—	—
	73,26	74,64	+ 0,5	80	—	—
	100,4	100,5	+ 0,1	80	—	—
Influence des fluorures sur le dosage des sulfates.	0	—	—	84,2	84,2	0
	50	—	—	84,2	83,9	— 0,35
Dosages simultanés.	310,1	310	— 0,02	67,5	68,2	+ 1
	255,75	258,3	+ 1	101,3	101,6	+ 0,3
	90,5	90	— 0,53	151,9	151	— 0,6

IV. — Minéralisation du fluor et du soufre.

Parmi les composés que nous avons eu à analyser, se trouvaient des produits organiques et aussi des produits minéraux d'une stabilité exceptionnelle, tels que l'hexafluorure de soufre et le tétrafluor-

rure de carbone. La séparation quantitative du fluor et du soufre qu'ils contiennent pose un problème spécial de destruction de la molécule.

Avant de décrire la méthode suivie, nous allons rappeler brièvement les procédés utilisés jusqu'ici.

Méthodes antérieures. — 1) *Pour le fluor.* — En suivant le plan d'une classification proposée par Elving et Ligett (37), on peut répartir les dosages en trois groupes.

a) *Méthodes oxydantes.* — Par chauffage de la matière organique vers 800°, sous courant d'oxygène, le fluor, fixant l'hydrogène contenu dans la molécule, passe à l'état d'acide fluorhydrique que l'on recueille et dose. La méthode devient inapplicable pour les composés non hydrogénés. Une variante récente [Schumb (38)] effectue la combustion dans un tube de platine à 1100° et reçoit les gaz dans un laveur en matière plastique inattaquable à l'acide fluorhydrique.

Cadenbach (39) puis Treadwell (40) ont proposé, pour les composés volatils, de les mêler, à l'état de vapeur, à de l'hydrogène que l'on brûle à l'extrémité d'un tube de platine. Cette méthode donne d'excellents résultats pour la détermination du chlore contenu dans les fréons; par contre les chiffres trouvés pour le fluor sont déficitaires; cependant en condensant les gaz de combustion dans un bloc creux de glace, la récupération du fluor est totale.

La combustion à la bombe de mélanges de peroxyde de sodium, sucre et produit à analyser (64) donne des résultats très variables suivant les corps étudiés. Il en est de même de la fusion alcaline oxydante.

b) *Méthodes réductrices.* — Le sodammonium permettrait de doser le fluor contenu dans certains composés peu stables sous forme de fluorure de sodium. Ce procédé échoue avec les fluorures de carbone. Ruff (41) traite ces derniers par du sodium au rouge et admet que les gaz résiduels sont formés par du produit inattaqué; Simons et Block (2) avec la même méthode obtiennent de bons résultats. Elving et Ligett (42), avec du sodium ou du potassium à 400°, isolent le fluor de produits solides, liquides ou gazeux, et le dosent volumétriquement après précipitation en fluochlorure de plomb.

c) *Combustion en présence de silice.* — Elle donne du fluorure de silicium qui est recueilli dans une solution alcaline. Hubbard et Henne (43) récupèrent le gaz adsorbé sur le garnissage de silice en balayant le tube à combustion par un courant d'hydrogène à chaud.

II) *Pour le soufre*. — Le soufre des composés organiques est généralement amené à l'état de sulfate par combustion avec du peroxyde de sodium.

Drehschmidt (44) a proposé, pour le gaz d'éclairage et les combustibles liquides de mêler la prise d'essai à un courant d'hydrogène qu'on brûle à l'air. Le soufre est oxydé en SO_2 et SO_3 et dosé sous forme de sulfate de baryum. Picon (45), analysant des huiles de schistes, et des thiophènes, effectue la combustion dans une enceinte où circule de l'air enrichi en oxygène ; les gaz passent dans une solution d'eau oxygénée exempte de sulfate ; les traces d'anhydride sulfurique, restant sous forme d'aérosol, sont arrêtées par un disque de verre fritté.

Description de la méthode employée. — 1) *Principe*. — On réalise la combustion du produit, préalablement vaporisé dans un courant d'hydrogène, dans une atmosphère d'oxygène pur. De cette façon, la température très élevée de la flamme permet la destruction totale des composés fluorés les plus stables ; si l'on ne commet pas de fausse manœuvre, le risque d'explosion est pratiquement nul. Les produits de combustion sont constitués par de l'acide fluorhydrique, du gaz carbonique, de l'eau et un mélange d'anhydrides sulfureux et sulfurique. L'oxydation et la fixation de ces composés sont réalisées par une solution alcaline d'eau oxygénée. L'opération doit être effectuée dans un matériel autre que le verre, pour éviter les pertes de fluor.

2) *Appareil*. — Il comprend (fig. 1) une chambre de vaporisation, une chambre de combustion suivie d'un système absorbeur, tous deux en matière plastique transparente inattaquable et enfin un dispositif spécial pour l'analyse des composés gazeux.

a) *Chambre de vaporisation*. — Elle est formée d'un tube horizontal en verre (*a*), de 2 cm. de diamètre et 18 cm. de longueur, où s'effectue le mélange d'hydrogène et de vapeurs du produit à analyser ; une de ses extrémités se termine par une tubulure verticale munie d'un tube capillaire en platine (*b*) soudé, formant la buse du chalumeau. L'autre extrémité est fermée par un bouchon portant une tubulure en T ; par la petite branche (*c*) du T arrive de l'hydrogène provenant d'un tube de gaz comprimé ; sur le trajet sont intercalés un manodétendeur à pointeau de précision permettant le réglage du débit gazeux, une soupape de sûreté et un débitmètre à huile de vaseline.

A travers la grande branche rectiligne (*d*) du T passe une baguette

de verre mobile, pleine et mince; l'étanchéité est assurée, de ce côté, par un tube de caoutchouc. Ce dispositif que nous appelons le

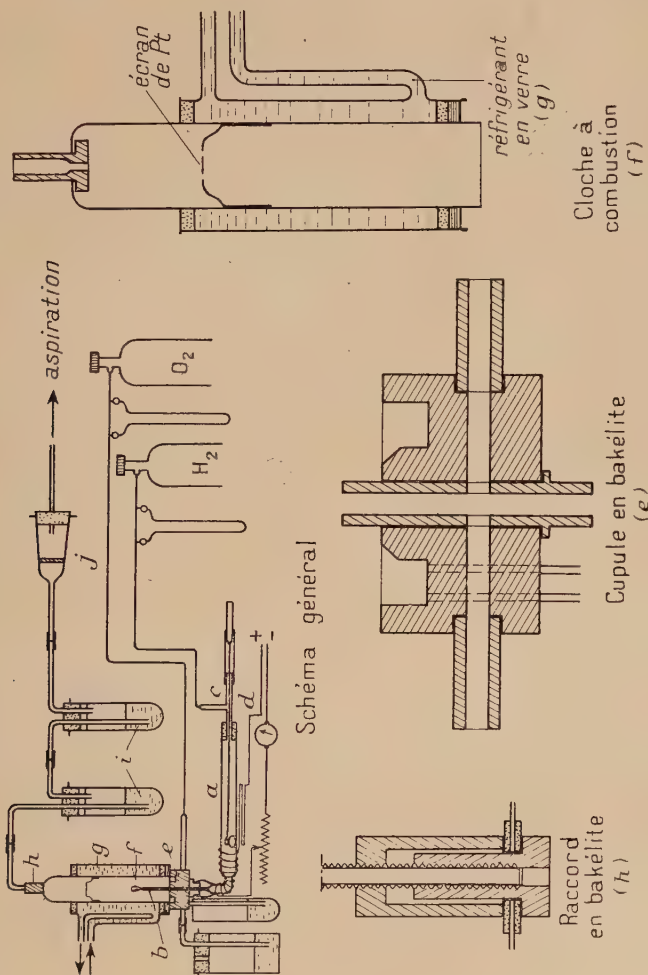


Fig. 1.

manipulateur, permet d'effectuer, de l'extérieur, diverses opérations à l'intérieur de la chambre de vaporisation, sans l'ouvrir, et sans interrompre le courant d'hydrogène.

La prise d'essai du corps à brûler est introduite, si elle est très volatile, dans une ampoule scellée dont l'effilure est recourbée en épingle à cheveux. Une légère traction effectuée sur cette effilure à l'aide du manipulateur, permet de la briser. Les liquides moins volatils sont pesés dans un très petit flacon à bouchon émeri d'une capacité de $0,15 \text{ cm}^3$, que l'on débouche, au moment opportun, à l'aide du manipulateur.

La chambre de vaporisation peut être refroidie extérieurement, par exemple avec de la neige carbonique; lorsqu'on brûle des corps très volatils, mais, dans le cas général, la vaporisation est assurée par une résistance chauffante de 4 ohms alimentée sous basse tension et entourant le tube de verre. Un dispositif de réglage permet d'adapter le chauffage à chaque cas particulier.

b) *Chambre de combustion*. — Elle est démontable en deux parties : une embase et une cloche ; cet ensemble, entourant le chalumeau, est étanche.

L'embase (e), taillée dans un bloc de bakélite, est percée d'un canal axial vertical au travers duquel passe la buse de platine du chalumeau. L'oxygène, dont le débit est réglé par un pointeau et mesuré dans un débitmètre, arrive dans ce canal par une tubulure horizontale. Une autre tubulure reliée à un indicateur de pression permet de vérifier que l'intérieur de la chambre, en cours de combustion, est en dépression par rapport à l'extérieur, ce qui s'oppose aux pertes éventuelles dues à des fuites.

La face supérieure de l'embase, rigoureusement plane, est creusée d'une rigole circulaire dans laquelle peut entrer à frottement doux la cloche à combustion ; elle est destinée à recueillir les produits de condensation formés au cours de la combustion. Par une tubulure verticale traversant de part en part le bloc de bakélite, elle communique avec un récipient en « lustéroïd » placé en dessous d'elle. L'étanchéité de la jonction chambre de vaporisation-embase est assurée par un tube de caoutchouc s'adaptant sur un épaulement de l'embase.

La cloche de combustion (f) est constituée par un tube de « lustéroïd » de 3 cm. de diamètre et 16 cm. de long, placé l'ouverture en bas. Pour éviter son inflammation sous l'action de la chaleur dégagée par le chalumeau, et pour assurer la condensation de l'eau formée dans la combustion, elle est entourée d'une chemise à circulation d'eau. La base de ce réfrigérant, rendue bien plane, est recouverte d'une mince feuille de caoutchouc qui, reposant sur la face supérieure de l'embase de bakélite, assure la fermeture étanche de la chambre de combustion. Un système de trois tendeurs applique les deux pièces l'une sur l'autre. Enfin on évite un échauffement exagéré du haut de la cloche en plaçant à l'intérieur de celle-ci un écran de platine perforé dont les bords sont en contact avec la paroi

refroidie ; de cette façon la température au sommet de la cloche ne dépasse pas 40°.

En ce point est raccordée une tubulure en Saran, à l'aide d'un joint de bakélite fileté (*h*). L'étanchéité du passage est assurée par des rondelles de chlorure de polyvinyle serrées dans un épaulement du raccord.

c) *Système absorbeur*. — Il comprend deux laveurs (*i*) construits avec des petits tubes à centrifuger en « lustéroïd » fermés par un bouchon de liège soigneusement paraffiné. Les tubulures d'entrée et de sortie sont en Saran. Pour le second laveur, la tubulure plongeante est effilée, de façon à obtenir de fines bulles de gaz. A la suite est placé un entonnoir filtrant (*j*) à disque de verre fritté (3G4 d'Iéna) puis une fontaine de Mariotte. On s'arrange, au cours de la combustion, pour que la quantité d'oxygène introduite dans la cloche soit un peu supérieure à celle nécessaire ; c'est ce gaz en excès qui, aspiré dans le vase de Mariotte, assure l'entraînement à travers les absorbeurs des produits de combustion non condensés dans la cloche.

Les deux flacons laveurs, ainsi que le récipient placé sous la chambre de combustion, sont garnis chacun de 10 cm³ d'une solution faite avec une partie de potasse 2 N et deux parties d'eau oxygénée à 10 volumes exempte de soufre et de fluor. Cette eau oxygénée est obtenue en épuisant du perhydrol par de l'éther, puis en agitant celui-ci avec de l'eau distillée ; on élimine l'éther de la solution aqueuse finale en y faisant passer un courant d'air.

d) *Cas des composés gazeux*. — Nous n'avons effectué des dosages que sur des composés fluorés n'attaquant pas le verre.

Dans ce cas, un dispositif mélangeur est interposé entre l'entrée de la chambre de vaporisation et l'arrivée d'hydrogène. Il est formé d'une ampoule cylindrique de verre verticale, d'une capacité de 30 cm³, munie à sa partie supérieure d'un robinet à trois voies et, en bas, d'un rodage femelle. La prise d'essai, mesurée sur la cuve à mercure, est introduite dans l'ampoule initialement pleine de mercure et dont le robinet est fermé. Un tube de caoutchouc, portant un rodage mâle, et, de l'autre côté, un réservoir de verre, est adapté sur l'ampoule, sous la cuve à mercure ; l'appareil monté constitue une burette à gaz.

Pendant la combustion, un flacon muni d'un tube capillaire permet de faire écouler du mercure goutte à goutte dans le réservoir. Le gaz, lentement chassé à travers le robinet, préalablement ouvert, se mélange à l'hydrogène envoyé par l'une des tubulures et passe par l'autre vers la chambre de combustion. Une dérivation permet de ne pas interrompre le courant d'hydrogène pendant les manœuvres du robinet.

3) *Mise au point de la méthode.* — a) *Produits utilisés.* — Nous avons choisi comme produits liquides étalons le thiophène et le monofluorobenzène C_6H_5F , dont les points d'ébullition voisins nous permettaient de constituer des mélanges ne se séparant pas à la vaporisation. Comme gaz étalon nous avons utilisé le tétrafluorure de carbone et l'hexafluorure de soufre.

Thiophène C_4H_4S . — Il a été utilisé un lot de produit commercial obtenu par synthèse. Ce liquide est débarrassé des composés à soufre labile par contact de 15 jours avec de la soude caustique fondue (45). Après filtration on le rectifie par deux distillations fractionnées. Le cœur, qui passe à point fixe, est conservé en flacons de 30 cm³ à l'abri de la lumière. Il est incolore ; son odeur rappelle celle du benzène. Nous avons effectué le dosage du soufre selon la méthode de Picon :

S o/o trouvé : 37,7 — 38,04 — 37,82 ; théorie : 38,09.

Voici quelques constantes physiques déterminées avec ce corps :

Point d'ébullition : 84°4	Littérature : 84°3 (Lowry et Nasini (46))
Point de fusion : — 40°	» — 39°8 (Steinkopf (47))
Densité : $d_4^{15} = 1,0697$	» $d_4^{13,7} = 1,0711$ (Nasini (48))
	$d_4^{15,4} = 1,0704$ (Schiff (49))

Monofluorobenzène C_6H_5F . — Nous avons obtenu ce composé par la méthode de Hollemann (50) : préparation du fluorhydrate de benzène-diazonium, puis décomposition de ce corps par chauffage en milieu fluorhydrique. Cette réaction, qui, pour les dérivés chlorés, est catalysée par la présence de cuivre, est ici inhibée par ce métal. Pour cette raison, et aussi parce qu'on emploie de l'acide fluorhydrique à 50 o/o, nous avons dû travailler dans un récipient d'argent. Le produit brut est purifié par lavage et distillation fractionnée. Finalement le liquide obtenu présente les constantes physiques suivantes :

Point d'ébullition : 85°	Littérature : 84°5	} Swarts (51)
Point de fusion : — 43°	» — 42°2	
Densité : $d_{20}^{20} = 1,025$	Densité à 20° = 1,025	(Grignard (52))

Tétrafluorure de carbone CF_4 . — Nous avons utilisé un échantillon du gaz pur préparé par Damiens et Domange. Nous avons vérifié son point d'ébullition et retrouvé la valeur de — 126° déjà indiquée par Damiens (53).

Hexafluorure de soufre F_6S . — Ce gaz a été obtenu par action du fluor sur le soufre, dans un tube de cuivre ; le produit, recueilli sur la cuve à eau est transvasé dans des flacons contenant des pastilles de potasse humides qui absorbent les fluorures de soufre inférieurs.

Après 15 jours le gaz est séché sur des pastilles de potasse et solidifié dans un condenseur refroidi par de l'air liquide; finalement on l'extrait à -80° avec une trompe à chute de mercure. La tension de vapeur du solide a été reconnue égale à 760 mm. à -64° (54).

b) *Conditions à respecter.* — La température de combustion doit être aussi élevée que possible, sans quoi une partie du fluor échappe à la minéralisation. Cet accident se produit facilement avec les corps très riches en carbone comme le fluorobenzène. Pour cette raison il est nécessaire de régler, pour chaque composé analysé, les débits relatifs d'hydrogène et d'oxygène; nous avons constaté qu'il suffit de maintenir l'extrémité du chalumeau de platine au rouge pour obtenir de bons résultats.

Dans nos premiers essais nous avons utilisé du matériel de verre, tant pour les absorbeurs que pour la décarbonatation; nous obtenions alors des pertes en fluor de l'ordre de 15 o/o et augmentant avec la durée du séjour des solutions dans ces récipients. Cette erreur a été éliminée par l'emploi de laveurs en « lustéroïd ». La capsule d'évaporation peut être en platine, ou à défaut, en argent pur.

Enfin l'écran placé dans la chambre de combustion doit être en platine. Si on le construit en argent, on observe des pertes dans le dosage du soufre; en effet, sous l'action combinée de la chaleur et des fumées d'anhydride sulfurique il se forme une couche superficielle de sulfate d'argent qu'on n'arrive pas à redissoudre en totalité au cours des lavages, et que nous avons mis en évidence.

4) *Conduite de l'opération de dosage.* — Les trois récipients absorbeurs étant chargés chacun avec 10 cm³ de la solution potasse-eau oxygénée déjà décrite, on aspire doucement par la fontaine de Mariotte, le débit étant de l'ordre de 700 cm³/heure. D'autre part, la chambre de combustion étant ouverte, on purge la chambre de vaporisation par un courant d'hydrogène (4 litres/heure); on envoie également l'oxygène à une vitesse de 2,5 litres/heure.

Pendant ce temps, la prise d'essai, pesée dans le petit récipient taré et bouché soigneusement, est introduite dans la chambre de vaporisation, puis on purge l'ensemble avec de l'hydrogène. Finalement on enflamme le gaz à la sortie du chalumeau.

La cloche à combustion est alors placée sur l'embase. On laisse brûler la flamme pendant cinq minutes pendant lesquelles on retouche le réglage de l'aspirateur de telle sorte que l'intérieur de la chambre de combustion soit en dépression de 3 à 4 cm. d'eau par rapport à l'atmosphère.

Lorsque le tube de platine est bien rouge, le récipient contenant la prise d'essai est débouché, à l'aide du manipulateur. L'évaporation est facilitée par un chauffage ménagé de la résistance placée sous la

chambre de vaporisation (La puissance nécessaire varie de 2 à 4 watts suivant les corps analysés). La flamme se colore.

Si le composé brûlé contient du soufre, on voit, dans la chambre de combustion et le premier absorbeur, des fumées blanches d'anhydride sulfurique. Elles sont arrêtées en presque totalité dans le second laveur, le résidu étant fixé par le verre fritté. Nous avons vérifié expérimentalement que l'acide fluorhydrique se trouve en majorité dans les produits condensés dans la cloche de combustion, et est arrêté totalement dans le premier laveur. Il n'y a donc pas à craindre de fixation de cet acide sur le verre fritté.

Une fois la volatilisation du produit en expérience achevée, ce que l'on reconnaît à ce que la flamme perd sa coloration, on laisse encore brûler le chalumeau pendant 10 minutes; l'eau formée lave les diverses parties de l'appareil. Enfin on arrête le courant d'hydrogène et la chambre de vaporisation est ouverte, tout en maintenant l'aspiration par la fontaine de Mariotte pendant encore 10 minutes.

Après démontage, on lave soigneusement les diverses pièces; les eaux de lavage, réunies au contenu des absorbeurs, occupent un volume d'environ 200 cm³.

Lorsqu'on effectue le dosage du soufre, la solution est évaporée à 100 cm³ dans un vase droit, puis on précipite le sulfate de baryum comme il a été dit plus haut.

Pour le dosage du fluor, le liquide est placé dans une capsule d'argent pur; on évapore au bain-marie jusqu'à 20 cm³. La liqueur, additionnée de phtaléine du phénol, est neutralisée par de l'acide chlorhydrique environ normal ajouté goutte à goutte. Finalement on porte à douce ébullition à feu nu et la destruction des carbonates est achevée par addition d'acide jusqu'à ce que la solution ne se recolore plus par ébullition. Ce résultat obtenu, on revient exactement au point de virage de l'indicateur par addition ménagée de potasse 0,1 N. La solution contient alors tout le fluor à l'état de fluorure neutre de potassium et le soufre sous forme de sulfate. Après refroidissement le liquide est versé dans une petite fiole conique et l'on effectue aussitôt le titrage des fluorures par la méthode décrite plus haut.

Si l'on veut doser à la fois le fluor et le soufre sur la liqueur d'une même minéralisation, celle-ci est recueillie dans une fiole jaugée de 200 cm³. On prélève une partie aliquote pour le soufre, qu'on introduit dans un bécher, et le reste, aussitôt transvasé dans la capsule d'argent sert à doser le fluor. L'expérience nous a montré que ce bref contact avec le verre, en solution diluée, n'amène pas d'erreur appréciable dans la détermination du fluor.

Le tableau ci-joint (tableau II) donne les résultats obtenus avec des corps purs et des mélanges de liquides ou de gaz, où nous avons fait varier le rapport fluor/soufre entre 1 et 8.

On remarque que l'erreur obtenue est inférieure à 1 0/0 pour le

TABLEAU II

Prises d'essai			Fluor			Soufre			Fluor o/o dans le produit analysé	Soufre o/o dans le produit analysé	Rapport F/S en poids
Fluoro-benzène C_6H_5F en grammes	Thio-phène C_4H_4S en grammes	Tétra-fluore de carb. CF_4	Hexa-fluore de soufre SF_6	Théo-rie	Trouvé	Erreur relative	Théo-rie	Trouvé	Erreur relative		
		cm ³ à 0° sous 760 mm. Hg		mg.	mg.		mg.	mg.			
0,1756				33,69	34,00	+ 0,92 o/o				19,8	
0,1536				29,48	29,26	- 0,74				19,8	
0,1646				31,58	31,21	- 1,1				19,8	
0,1591				30,53	30,65	+ 0,4				19,8	
0,1672				32,08	32,05	- 0,01				19,8	
		8,87		30,09	29,54	- 1,9 o/o				86,3	
		9,30		31,55	31,20	- 1				86,3	
		9,53		32,33	32,18	- 0,45				86,3	
	0,1205						49,32	48,37	- 1,9 o/o	38,09	
	0,1000						38,09	37,67	- 1,1	38,09	
	0,1245						47,42	46,97	- 0,9	38,09	
	0,1629			55,93	56,00	+ 0,12 o/o	62,0	55,36	- 1,5 o/o	13,6	1
0,2015	0,1476			50,5	50,72	+ 0,44	56,21	59,36	- 1,23	12,3	0,9
0,2631	0,1578			49,99	50,00	0	60,10			14,3	0,86
0,2605							8,23			78,1	3,57
			5,76	29,31	29,12	- 0,65 o/o	9,22			21,9	3,57
			6,45	32,83	32,88	+ 0,15	25,26	25,61	+ 1,4 o/o	78,1	3,57
			17,69	99,00			26,07	26,35	+ 1,07	78,1	3,57
			18,26	92,39						10,7	7,7
		4,622	2,667	29,25	28,98	- 0,95 o/o	3,81			82,3	7,7
		4,246	2,450	26,88	26,61	- 1,05	8,776	9,007	+ 2,6 o/o	10,7	8,3
		12,057	6,145	72,17			8,992	8,938	- 0,6	10,1	8,1
		12,132	6,297	72,19							

fluor et 1,5 o/o pour le soufre. La prise d'essai est réduite, puisqu'une teneur de 25 mg. de fluor ou de soufre est suffisante pour assurer de bons résultats.

Au cours de ce travail nous avons eu l'occasion de vérifier que notre méthode d'analyse était applicable au difluoro-dichloro-méthane (fréon 12). Ce composé, dont nous avons étudié un échantillon formé par le cœur de distillation avait un point de fusion de -155° et bouillait à -30° ; ce sont les valeurs indiquées dans la littérature pour le corps pur.

Le dosage du fluor a été effectué comme de coutume. Il nous a donné, pour une molécule-gramme 37,67 et 37,63 g. de fluor au lieu de 38 g. théorique.

Pour le chlore, les liquides obtenus après la combustion ont été décarbonatés à l'acide nitrique normal dans un récipient de verre; la solution nitrique, additionnée d'un excès connu de nitrate d'argent, est titrée en retour sur une partie aliquote, par le thiocyanate de potassium, après avoir éliminé le précipité de chlorure d'argent par filtration. Nous avons ainsi trouvé, pour une molécule-gramme, 71,5 et 71,8 g. de chlore au lieu de 71 g. théorique.

CHAPITRE II

ACTION DU FLUOR SUR LE THIOPHÈNE. DESCRIPTION DE LA MÉTHODE UTILISÉE

I. — Essais préliminaires.

Dans l'espoir de faire agir le fluor en phase liquide, nous avons tenté de préparer une solution de thiophène dans le tétrafluorure de carbone F_4C , à une température comprise entre son point de fusion (-187°) et son point d'ébullition (-126°). Pour des proportions relatives de 1/5, 1/10, 1/20, nos essais ont échoué: le thiophène solidifié ne se dissout pas. Nous avons cependant fait agir le fluor sur cette suspension, à la température de -150° . Lorsque l'halogène est dilué, au dixième par de l'azote, on ne constate pas d'action apparente; par contre, avec le fluor non dilué, il y a une attaque que l'on décele aisément à l'apparition d'une odeur caractéristique.

Nous avons ensuite soumis à l'action du fluor pur du thiophène solide refroidi, respectivement pour chaque essai, à -150° , -110° , -100° et -90° . Les composés odorants se forment dans tous les cas.

Par réchauffement on obtient un liquide vert brun tenant en suspension des flocons goudronneux.

Entre -90° et -80° , et pour les températures supérieures, la réaction s'effectue avec une flamme bleu-vert; il y a échauffement local intense, ce qui liquéfie la masse; on observe un abondant dégagement de vapeurs d'acide fluorhydrique.

Nous avons également fait barboter, dans du thiophène liquide, du fluor dilué au dixième dans l'azote, ceci à la température ordinaire. En se plaçant à l'obscurité, on observe, au sein du liquide, une réaction avec flamme à l'arrivée de chaque bulle de gaz. La réaction se limite cependant à l'embouchure du tube de platine servant à amener le fluor, sans se propager dans la masse. Le produit brunit et se charge de goudrons verts.

Enfin, si l'on fait arriver dans une petite chambre de verre, un courant de vapeur de thiophène à l'embouchure du tube d'arrivée du fluor dilué, la réaction se produit avec échauffement, mais cette fois sans flamme; sur les parois froides se condensent des gouttelettes huileuses, tandis que se dégagent d'abondantes vapeurs d'acide fluorhydrique.

On voit donc qu'on peut obtenir une action ménagée, soit à très basse température, soit en phase gazeuse. Nos essais ont été réalisés en phase gazeuse.

II. — Description de l'appareil.

Nous avons réalisé un appareil permettant d'effectuer la réaction d'une façon continue. Notre dispositif, construit en cuivre, voisin de celui de Bigelow (3), en diffère par les points suivants :

- Emploi de fluor d'une pureté au moins égale à 99 o/o, grâce à l'utilisation du générateur de Lebeau et Damiens;
- Mesure directe du fluor par un débitmètre;
- Alimentation en thiophène par un dispositif à débit constant mû par un moteur électrique.

Générateur de fluor. — Le fluor n'étant pas produit industriellement en France, nous avons dû le préparer par électrolyse au moment même du besoin. Le générateur comprend donc (fig. 2) :

a) *Cellules électrolytiques.* — Nous avons utilisé l'appareil de Lebeau et Damiens dont l'anode est en nickel. Ce dispositif permet d'obtenir du fluor exempt de fluorures de carbone, point essentiel dans l'étude quantitative de l'action du fluor sur les matières organiques, puisque, au cours de ces opérations, certains fluorures de carbone prennent naissance.

Pour une production de fluor inférieure à 2 litres/heure, on utilise

une seule cellule ; au-dessus de cette valeur, on associe plusieurs appareils débitant dans la même canalisation.

b) *Dispositif d'arrêt de l'acide fluorhydrique.* — Nous avons remplacé le condenseur initial de Lebeau et Damiens par un appareil plus efficace capable de mieux retenir l'acide fluorhydrique entraîné par le fluor. Il est constitué par un récipient tubulaire (*b*) long de 30 cm. et d'un diamètre de 1,5 cm. ; la conduite centrale d'arrivée du gaz descend jusqu'à 4 cm. du fond ; le tout est refroidi par un mélange acétone-neige carbonique ; l'efficacité de ce dispositif est excellente. Les dernières traces d'acide fluorhydrique sont retenues par passage

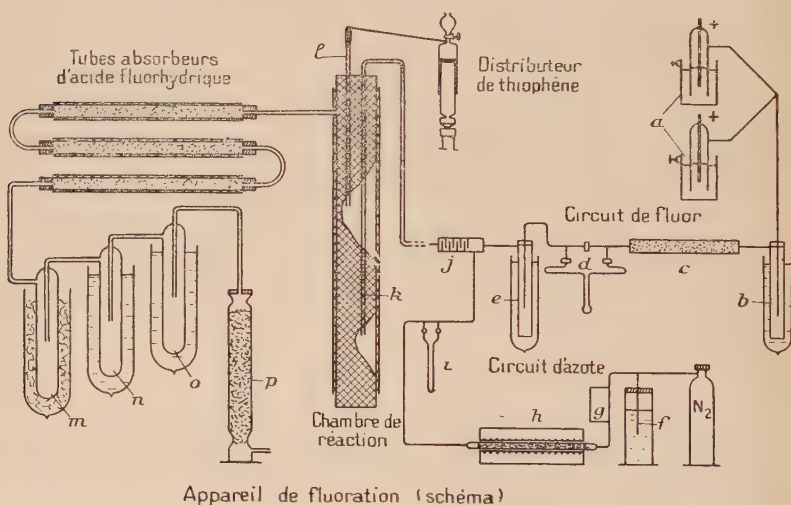


Fig. 2.

sur un granulé de fluorure de sodium exempt de silice (*c*). On doit constater, après fonctionnement de l'appareil, que le granulé, à la sortie du tube, fait encore virer au rouge la phtaléine du phénol, ce qui garantit que l'arrêt de l'acide a été total.

c) *Dispositif de mesure du débit de fluor.* — Antérieurement on déduisait le débit de fluor de l'intensité du courant d'électrolyse, en tenant compte du rendement de la cellule, ou bien on mesurait le débit de l'hydrogène dégagé à la cathode.

Nous sommes parvenu à réaliser un débitmètre à liquide du type classique que l'on intercale dans la canalisation de fluor (55). L'étranglement est constitué par un trou très fin percé dans une membrane de platine obstruant cette dernière ; la différence de pression de part et d'autre de l'obstacle est mesurée dans un manomètre à huile de

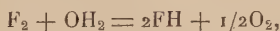
vaseline dont le tube est en verre. On évite l'attaque du liquide et du tube, en surmontant l'huile d'une couche d'hexafluorure de soufre F_6S , gaz de densité élevée (5 par rapport à l'air), inattaquable par le fluor, et inerte vis-à-vis des canalisations et du liquide manométrique. Le fluor, circulant dans la canalisation principale, flotte sur le matelas d'hexafluorure de soufre contenu dans les dérivations sans s'y mélanger. Dans chaque branche du manomètre, un petit fragment de soufre redonne de l'hexafluorure avec le fluor ayant pu diffuser au cours des manœuvres. Aucune attaque de cet appareil n'a été constatée, même après plusieurs dizaines d'heures de fonctionnement.

Un dispositif d'étalonnage de ce débitmètre sous pression constante, a été également décrit (55). L'erreur sur les mesures est inférieure à 5 o/o.

Pureté du fluor obtenu. — Il est exempt de fluorures de carbone et d'acide fluorhydrique. L'hexafluorure de soufre, éventuellement entraîné à partir du débitmètre au cours des réglages, est arrêté dans un condenseur tubulaire (e) identique à celui servant à arrêter l'acide fluorhydrique. Au début de l'électrolyse d'un bain neuf, le fluor contient toujours une petite quantité d'oxyde de fluor OF_2 , formé à partir de traces d'eau. Cette impureté, dont la teneur peut atteindre 3 à 4 o/o dans les premières minutes s'élimine rapidement par électrolyse sous faible intensité et devient inférieure à 0,5 o/o au bout de 1 heure 1/2. C'est pourquoi nous électrolysons le bain pendant cette durée, avant d'utiliser le fluor.

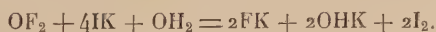
Pour effectuer le dosage de l'oxyde de fluor nous utilisons la méthode suivante indiquée par Damiens :

Le mélange fluor-oxyde de fluor agité avec de l'eau donne la réaction :



il se forme aussi de petites quantités d'eau oxygénée. OF_2 reste inattaqué.

Après cette action le mélange gazeux est constitué par de l'oxygène et de l'oxyde de fluor ; on introduit alors de l'iodure de potassium qui attaque l'oxyde de fluor :



La diminution de volume correspond à l'oxyde de fluor. Le gaz restant doit être de l'oxygène pur ce que l'on vérifie par absorption au pyrogallate de potassium. Cette dernière est toujours totale à la sortie du débitmètre, ce qui prouve, d'autre part, qu'il n'y a pas d'hexafluorure de soufre entraîné. En pratique le fluor n'est utilisé que lorsque le dosage d'oxyde de fluor donne un résultat inférieur à 0,5 o/o.

Circuit d'azote. — Nous avons utilisé comme matière première un gaz ne contenant, d'après le fabricant, que 10^{-3} d'oxygène en volume. Après réglage de son débit à l'aide d'une soupape (*f*), il est desséché sur ponce sulfurique puis phosphorique (*g*), privé des dernières traces d'oxygène par passage sur de la tournure de cuivre chauffée à 500° dans un four électrique (*h*), mesuré dans un débitmètre (*i*), et finalement envoyé dans un mélangeur monté sur la canalisation de fluor pur. Dans ce dernier (*j*), les tubes d'amenée des deux gaz sont effilés et disposés à 90° l'un de l'autre ; un dispositif en chicane complète l'homogénéité de la masse gazeuse.

Dispositif d'écoulement du thiophène. — Au cours de nos expériences nous avons été limité par le débit de fluor qui ne dépasse pas 4 litres à l'heure avec un générateur à deux cellules ; ceci nous a conduit à adopter un débit de thiophène très faible : de l'ordre de 1 cm^3 à l'heure.

Renonçant au dispositif de Bigelow qui nécessite une surveillance continue du réglage, nous avons utilisé l'appareil automatique suivant.

Une seringue en verre est fixée verticalement sur un bâti ; sa tubulure porte un entonnoir à robinet pour le remplissage, et, en dessous du robinet, un tube capillaire soudé latéralement par lequel s'écoule le liquide. Une petite quantité de mercure assure l'étanchéité du rodage piston-corps de la seringue. Le piston, mobile dans le sens vertical, repose par l'intermédiaire d'une pointe conique sur la tête plane d'un élévateur dont le centre est creux. Ce dernier organe contient un système de deux écrous à rattrapage de jeu, d'axe vertical et traversé par une vis micrométrique. La rotation de cette dernière, sans déplacement dans le sens vertical, détermine la montée des écrous solidaires de l'élévateur ; ce mouvement, transmis par la pointe, au piston de la seringue, provoque l'écoulement du liquide à travers le capillaire. Un petit moteur électrique à champ tournant de $1/100$ de HP alimenté sous une tension constante de 70 volts, commande la rotation de la vis micrométrique, par l'intermédiaire d'un engrenage démultiplicateur donnant un rapport voisin de $1/10\,000$. Les dimensions des diverses pièces sont calculées de telle sorte que l'écoulement de 1 cm^3 de liquide corresponde à une rotation de 8 tours de la vis micrométrique. Un disque, divisé en 50 parties, monté sur l'axe de cette dernière permet de vérifier à tout instant la régularité de la rotation. L'extrémité du tube capillaire est recourbée en col de cygne et peut s'engager dans un tube de cuivre vertical de la chambre à réaction. Tout le dispositif est monté sur un bâti fixe muni de trois vis calantes.

Appareil de fluoration. — La chambre de réaction est constituée par un tube de cuivre de 3,3 cm. de diamètre et 40 cm. de long, disposé

verticalement, dont les extrémités sont munies de bouchons filetés et portant, brasée en haut, une tubulure pour la sortie des produits de réaction. Le bouchon supérieur est traversé par deux tubes soudés dont les parois latérales sont percées de trous ; le premier (*k*), destiné à l'introduction du fluor dilué dans l'azote, et relié au mélangeur, descend jusqu'au tiers inférieur de la chambre ; l'autre tube (*l*), dans lequel s'engage l'extrémité de l'appareil distributeur de thiophène, ne descend que jusqu'à sa moitié. La chambre est remplie par une toile de cuivre servant à éliminer vers les parois la chaleur dégagée au cours de la réaction. Ces dispositions sont prises de façon à éviter une explosion.

Une résistance électrique, bobinée à l'extérieur, et calorifugée par de l'amiant, permet d'amener l'ensemble à 90° de telle sorte que la réaction s'effectue à l'état de vapeur. La température est déterminée au moyen d'un couple thermoélectrique glissé entre la paroi externe et l'enroulement chauffant ; nous avons dressé un tableau donnant la correspondance entre la température, prise dans la tubulure d'amenée du thiophène, et les indications de ce couple, pour diverses intensités de chauffage.

Au cours de la réaction, l'hydrogène de la molécule organique passe à l'état d'acide fluorhydrique ; il faut l'éliminer pour éviter une action ultérieure sur les produits et sur le matériel. A cet effet les gaz sortant de la chambre de réaction passent dans une série de trois tubes absorbeurs garnis de fluorure de sodium granulé. Ces tubes, de 40 cm. de long et 1,5 cm. de diamètre, sont chauffés à 100° à l'aide de résistances calorifugées pour éviter la condensation de corps peu volatils.

Les produits obtenus sont finalement recueillis dans trois condenseurs de verre placés en série. Dans le premier (*m*), refroidi par de la neige carbonique, s'accumulent les produits lourds ; les plus volatils vont dans le second (*n*), placé dans l'air liquide. Le troisième condenseur (*o*), également plongé dans l'air liquide, sert de témoin. Enfin une colonne à ponce sulfurique (*p*), branchée à l'extrémité de l'appareil, s'oppose à la rentrée éventuelle de vapeur d'eau.

La liaison étanche entre les diverses pièces de cuivre constituant le montage est assurée par des raccords biconiques à joint de plomb.

III. — Conduite d'une opération.

Montage préalable. — Les débitmètres sont étalonnés d'avance ; l'appareil est monté en totalité ; on vérifie l'étanchéité des joints à une pression d'air au fur et à mesure de l'assemblage. Les tubes absorbeurs sont remplis de granulé de FNa, et on fait passer un lent courant d'air sec et chaud, afin d'éliminer l'humidité pouvant se trouver dans les tubulures. Ceci obtenu, on obture tous les tubes en relation avec l'atmosphère.

Opération proprement dite. — L'électrolyse est effectuée sous 3 ampères ; le fluor dégagé est recueilli avant son entrée dans le débitmètre ; on y dose périodiquement l'oxyde de fluor.

Pendant ce temps on fait circuler un lent courant d'azote pour éliminer totalement l'air contenu dans l'appareil. On remplit d'hexafluorure de soufre le débitmètre ; le distributeur de thiophène est également préparé.

Après 1 heure et demie d'électrolyse, la teneur en oxyde de fluor est inférieure à 0,5 o/o. On arrête le courant d'électrolyse et l'on monte les débitmètres, l'azote circulant encore dans le reste de l'appareil. Une fois les débitmètres en place, on remet le fluor en marche et on règle les débits d'azote et de fluor aux valeurs fixées ; lorsque le fluor apparaît à la tubulure d'entrée du mélangeur, on interrompt à nouveau l'électrolyse et l'on achève le montage en abaissant, à l'aide des vis calantes, la pointe capillaire du distributeur de thiophène dans la tubulure correspondante de la chambre de réaction ; l'étanchéité est assurée ici par un raccord à bague de caoutchouc. Enfin les trois condenseurs finals sont placés dans leurs vases de Dewar respectifs garnis de neige carbonique ou d'air liquide.

Tout étant prêt, on rétablit le courant d'électrolyse du générateur à fluor et l'on met en marche le moteur du distributeur, après avoir noté l'heure du début de la réaction.

Pendant l'opération la surveillance se borne à vérifier, et à ajuster, si besoin les divers débits. Au début il est nécessaire de diminuer le courant de chauffage de la chambre de réaction, pour compenser le dégagement de chaleur dû à l'attaque du thiophène par le fluor.

Lorsque la réaction est bien conduite, les produits s'accumulent peu à peu à l'état solide dans les condenseurs ; ils sont incolores ou légèrement saumonés ; ceux déposés dans les condenseurs à air liquide ont l'aspect d'une neige poudreuse. Dans certains essais, il se forme aussi de très petites quantités de goudrons dont la teinte semble varier du violet au vert foncé suivant l'épaisseur sous laquelle on les regarde.

On peut opérer ainsi pendant 6 à 7 heures ; après ce temps, on arrête simultanément le courant d'électrolyse et l'écoulement de thiophène ; l'azote continuant à circuler balaye peu à peu l'appareil. Au bout de 3/4 d'heure, on sépare, sans le démonter, le système des trois condenseurs et l'on obture l'extrémité ainsi libérée. Il faut également séparer et fermer le système absorbeur, pour pouvoir y doser l'acide fluorhydrique. Le circuit de fluor est purgé du gaz qu'il contient par un lent courant d'azote ; les condenseurs à acide fluorhydrique sont démontés et lavés.

Pour recueillir les produits, on isole chaque condenseur ; la tubulure centrale est obturée, l'autre est reliée à un tube à dégagement plongeant dans une cuve à mercure. Par un réchauffement ménagé,

les gaz se volatilisent et sont reçus dans des flacons rodés préalablement remplis de mercure. Petit à petit on amène le récipient jusqu'à la température de $+ 10^{\circ}$. Lorsque tout dégagement gazeux a cessé, on balaie lentement l'intérieur du condenseur par un peu d'azote que l'on réunit aux gaz recueillis. Il reste alors dans les condenseurs à air liquide de petites quantités de composés liquides; dans la neige carbonique ils sont plus abondants. On sépare ainsi les produits formés en deux fractions.

Lorsque les conditions de l'essai sont telles qu'il ressort du fluor de l'appareil, les gaz recueillis attaquent vivement le mercure. On les purifie par agitation avec ce dernier.

Les condenseurs contenant les liquides sont adaptés, par un joint à la picéine, à une ampoule reliée à une trompe à mercure. Après avoir placé le récipient dans l'air liquide, on fait le vide; puis on refroidit l'ampoule tout en réchauffant peu à peu le condenseur jusqu'à la température de 100° . Les produits distillent complètement et vont se rassembler dans l'ampoule que l'on scelle. Ils sont alors incolores, mais s'altèrent peu à peu à la chaleur en verdissant. Pour éviter cet inconvénient, on les conserve dans une armoire frigorifique, à l'abri de la lumière.

CHAPITRE III

ÉTUDE DES PRODUITS GAZEUX

I. — Caractérisation des constituants.

La plupart des constituants du mélange gazeux sont doués d'une très grande inertie chimique; on ne peut songer à les séparer que par des méthodes physiques. La présence d'hexafluorure de soufre, qui passe directement de l'état solide à l'état gazeux pour toute pression inférieure à 2,25 atmosphères, s'oppose à l'emploi de la distillation fractionnée à basse température, car il vient obstruer les canalisations froides des appareils.

Par contre nous avons pu isoler les constituants de nos mélanges en utilisant la méthode mise au point par Lebeau et Damiens pour l'analyse des mélanges d'hydrocarbures (56). Rappelons-en le principe :

« Etant donnés plusieurs gaz mélangés, on peut trouver une température où, un certain nombre de ces gaz n'ayant pratiquement pas de tension de vapeur, les autres en ont une suffisante pour permettre leur extraction à la trompe à chute de mercure. On réalise ainsi une

séparation physique sans altération d'aucune des diverses fractions.»

L'appareillage utilisé comprend une trompe à chute de mercure reliée à un condenseur de verre, puis à une cloche à robinet placée sur une cuve à mercure; un tube barométrique permet de mesurer la pression à l'intérieur de l'appareil. La cloche étant préalablement remplie de mercure, son robinet est fermé, puis le vide est fait dans l'appareil. La prise d'essai du mélange à analyser est introduite dans la cloche; le condenseur étant refroidi dans l'air liquide, on y fait arriver le gaz par petites portions; il s'y liquéfie. Si besoin est, on élimine à la trompe l'air et les gaz non condensables. La température désirée est obtenue en entourant le condenseur d'un cylindre épais d'aluminium terminé par une pointe que l'on enfonce plus ou moins dans l'air liquide. On mesure la température à l'aide d'un couple thermoélectrique. Tandis qu'on assure sa constance avec le plus de précision possible, la phase gazeuse est extraite entièrement à la trompe et recueillie dans une éprouvette.

A partir des gaz provenant de nos premiers essais de réaction du fluor sur le thiophène, nous avons effectué par cette méthode des séparations à -180° , -140° et -120° .

La *première fraction*, inerte aux réactifs chimiques ne contient pas de soufre; sa teneur en fluor (75,4 g. par molécule) montre qu'il s'agit de tétrafluorure de carbone.

Dans la *seconde fraction*, nous avons mis en évidence :

a) du fluorure de silicium, caractérisé par la formation de silice sous l'action de l'eau ;

b) du gaz carbonique précipitant par l'eau de baryte ;

c) un produit contenant 1 atome de soufre pour 6,6 atomes de fluor, inerte aux réactifs chimiques, de propriétés correspondant à celles de l'hexafluorure de soufre.

La *troisième fraction* est un mélange d'anhydride sulfureux, absorbable par le bioxyde de plomb, et d'un fluorure inerte ne contenant pas de soufre qui semble être de l'octofluoropropane C_3F_8 .

On peut déduire de ces analyses que les produits normaux de l'action du fluor sur le thiophène, dans les conditions de l'expérience, sont l'hexafluorure du soufre et certains fluorures de carbone. Le fluorure de silicium provenait d'un arrêt incomplet accidentel de l'acide fluorhydrique; le gaz carbonique et l'anhydride sulfureux de traces d'oxygène introduites à l'état d'oxyde de fluor. Dans les essais ultérieurs nous avons pris les dispositions nécessaires, décrites au chapitre précédent, pour éviter la présence de ces impuretés.

II. — Dosage des constituants.

Partant des résultats précédents, nous avons recherché les meilleures conditions de fractionnement d'un mélange d'hexafluorure de soufre et de la série des fluorures de carbone allant de CF_4 à C_4F_{10} .

La littérature donne les relations suivantes pour la tension de vapeur de ces composés :

Tétrafluorure.	CF_4	$\log p = 7,3067 - \frac{632,31}{T}$	Ruff (57)
Hexafluor- éthane . .	C_2F_6	$\log p = 7,376 - \frac{875,7}{T}$	Ruff (58)
Octofluoropro- pane. . .	C_3F_8	$\log p = 7,43 - \frac{1070}{T}$	Simons (2)
Décafluorobu- tane . . .	C_4F_{10}	$\log p = 7,43 - \frac{1217}{T}$	Simons (2)
Hexafluorure de soufre .	F_6S	$\log p = 8,736 - \frac{1224,8}{T}$	Schumb et Gamble (54)

Pour ce dernier composé les mesures n'ont été effectuées qu'aux températures supérieures à $-72^\circ 4$; cependant nous avons pu dégrossir le problème, en extrapolant au-dessous de $-72^\circ 4$.

Si l'on trace les courbes correspondantes, on remarque que la méthode de Lebeau et Damiens n'est praticable qu'aux pressions inférieures à 10 mm. de mercure. En fixant les températures des paliers d'extraction à -175° , -160° , -135° et -120° on devrait observer la séparation de chaque constituant à l'état pur. Nous avons cependant constaté qu'après l'extraction à -160° la pression, qui devrait rester nulle jusqu'à -140° atteint déjà 1,5 mm. à -145° ; c'est pourquoi nous avons ramené le palier de -135° à -145° .

Les résultats obtenus au cours de ce fractionnement sont groupés dans le tableau III. Dans les fractions complexes les teneurs respectives de chaque constituant ont été calculées à partir des chiffres donnés par l'analyse pour le fluor et le soufre.

TABLEAU III

Tempé- rature d'extrac- tion	Pression au début de l'ex- traction en mm.	Fluor pour 22,4 litres en g.	Soufre pour 22,4 litres en g.	Composition des fractions	Volume des fractions cm ³
-175°	6	76	0	CF_4	158
-160°	1	113,5	0	C_2F_6	6,3
-145° (1)	1,5	113,9	26,12	18,30/o C_2F_6 + 81,70/o SF_6	130
-145° (2)		114,1	28,87	9,80/o C_2F_6 + 90,20/o SF_6	81
-120°	4	133,4	16,5	51,70/o SF_6 + 48,30/o C_3F_8	33,5
Résidu		179,4	0	28 0/o C_3F_8 + 72 0/o C_4F_{10}	71,2

Par suite le mélange étudié avait la composition suivante :

CF_4	33	o/o
C_2F_6	7,9	»
F_6S	41	»
C_3F_8	7,5	»
C_4F_{10}	10,7	»

mais il nous a été impossible, en opérant dans ces conditions, d'obtenir l'isolement intégral de chaque composé à l'état pur. Constatant que l'hexafluorure de soufre apparaissait, au cours de ces extractions, à une température où sa tension de vapeur devrait être négligeable, d'après la formule de Schumb, extrapolée au-dessous de -72°C nous avons pensé qu'il y avait lieu de déterminer cette tension de vapeur, afin de fixer exactement la température de son extraction dans le vide.

III. — Tension de vapeur de l'hexafluorure de soufre aux basses températures.

a) Appareillage. — Pour effectuer cette détermination avec précision, nous avons imaginé un cryostat automatique réglable permettant de maintenir les gaz à des températures déterminées, avec une constance voisine du dixième de degré, pour tout l'intervalle compris entre -192° et -80°C .

Les solutions de ce problème, proposées jusqu'alors, utilisaient un bain thermostatique de grand volume, refroidi par un apport contrôlé d'air liquide. La réalisation de tels appareils pour diverses températures est complexe et le choix du liquide thermostatique difficile.

Dans le dispositif que nous avons mis au point on utilise un bain réfrigérant à température constante ; l'enceinte thermostatique est réchauffée à l'aide d'une résistance électrique parcourue par un courant contrôlé (fig. 3).

Notre appareil est formé d'un cylindre d'aluminium de 75 mm. de long et 30 mm. de diamètre, percé d'un trou axial destiné à recevoir le condenseur de verre contenant les gaz solidifiés. La paroi externe est évidée sur une hauteur de 60 mm. ; sur la bobine ainsi obtenue est enroulée une résistance chauffante de 3 ohms, légèrement calorifugée par un fil d'amiante qui l'isole du bloc métallique. Dans l'épaisseur du métal, entre le condenseur et l'enroulement sont percés trois trous destinés à recevoir les soudures de trois couples thermoélectriques montés en série. L'ensemble rentre à force dans un étui d'aluminium à paroi de $3/10$ de millimètre.

Cet ensemble est placé, sans toucher aux parois, dans une boîte d'aluminium de 5 cm. de diamètre et de 12 cm. de haut plongée

dans un récipient d'azote liquide. Le centrage de la pièce chauffante par rapport à la boîte est assuré par un système de tiges munies de crans s'engageant dans des encoches taillées dans cette dernière. Le matelas d'air placé entre les deux éléments de l'appareil assure, par convection, l'apport de froid vers le bloc central.

Le réglage de l'intensité du courant de chauffage s'effectue à l'aide de deux rhéostats distincts montés en série. Leur ensemble permet d'amener le courant à une valeur telle que la température soit un peu trop basse; l'un d'entre eux peut être court-circuité, ou non, par un

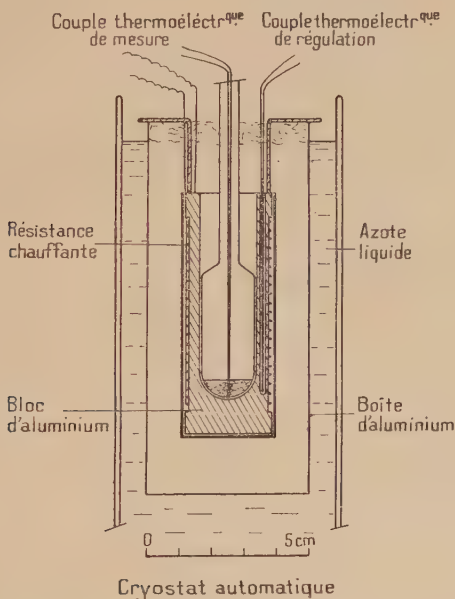


Fig. 3.

régulateur commandé par les couples thermoélectriques; lorsqu'il est hors service, la température obtenue est un peu trop élevée; les oscillations entre ces deux régimes assurent la constance de la température.

L'alimentation est assurée, à partir du secteur, par un transformateur dévolteur donnant des tensions échelonnées de 2 en 2 volts jusqu'à 20 volts; les intensités utilisées varient entre 300 et 900 milliampères.

Au cours du fonctionnement, l'azote se volatilise, et son niveau baisse peu à peu dans le vase de Dewar; ceci n'influe pas sur la constance de la température, pourvu que la partie immergée de

l'appareil soit supérieure au tiers de sa hauteur ; dans ces conditions le régulateur se charge de compenser la diminution de réfrigération.

La mesure de la température est effectuée à l'aide d'un couple chromel-constantan introduit dans le condenseur. Si l'on détermine un point de fusion ou d'ébullition, le couple doit être introduit au sein de la masse du corps en expérience ; pour la mesure des tensions de vapeur, on le placera, au contraire, entre la paroi du récipient et la masse solide, car c'est à cet endroit que s'effectue le phénomène de vaporisation.

La mesure de la force électromotrice est effectuée par la méthode d'opposition par un potentiomètre de précision Meci associé à un galvanomètre à cadre mobile très sensible (10^{-8} ampères). La lecture est faite à 1 microvolt près, ce qui correspond à 0°03. La courbe d'étalonnage a été construite à l'aide des points suivants :

Fusion de la glace	0°
Fusion du mercure	— 38°85
Sublimation de CO_2	— 78°5 + 0,01595 ($p - 760$)
Fusion de l'éthylène	— 169°4
Ebullition de l'azote	— 195°78

Les valeurs obtenues se situent très près de la parabole :

$$e = 57,68t + 0,073t^2$$

e = force électromotrice en microvolts ; t = température centésimale.

L'écart entre les points expérimentaux et les valeurs calculées par cette relation est inférieur à $\pm 0^{\circ}1$ entre -195° et 0° ; l'erreur de mesure sur la force électromotrice étant de $\pm 0^{\circ}03$, on peut prendre comme erreur maximum sur la température $\pm 0^{\circ}2$.

b) Mesure de la tension de vapeur. — Pour la mesure de la pression, on détermine, au même instant, à l'aide d'un cathétomètre au 1/20 de millimètre, la différence de hauteur entre le ménisque d'un baromètre à large tube et celui d'un tube manométrique de même diamètre relié à l'enceinte du condenseur. Les mesures sont ramenées à 0° en effectuant les corrections de dilatation apparente du mercure dans le verre.

L'hexafluorure de soufre utilisé pour ces expériences a été purifié par extraction sous basse pression. Il donne à l'analyse :

$$\text{S } 0,0 \text{ 21,78 (théorie 21,92) } \quad \text{F } 0,0 \text{ 77,81 (théorie 78,08).}$$

Ce produit est introduit dans un appareil analogue à celui utilisé pour les extractions. Après condensation à la température de l'azote liquide, on fait le vide avec une trompe à chute de mercure munie d'un capillaire très fin. On vérifie que les ménisques dans le baromètre

TABLEAU IV

<i>Mesures effectuées sur la totalité du gaz.</i>						
Température <i>t</i>	Pression à 20° en mm.	Correction de tempé- rature	Pression <i>p</i> à 0° en mm.	log <i>p</i> mm	Tempé- rature absolue <i>T</i>	<i>1/T</i>
— 157,3	0,15	—	0,15	— 0,82 391 ⁽¹⁾	115,8	8,635
— 140,5	1,25	—	1,25	0,09 691	132,6	7,540
— 133,1	1,95	—	1,95	0,29 003	140	7,142
— 119	10,35	—	10,35	1,01 494	154,1	6,489
— 113,9	17,80	0,05	17,75	1,24 920	159,2	6,281
— 103,5	37,95	0,1	37,8	1,57 749	169,6	5,896
— 97,7	66,2	0,2	66	1,81 954	175,4	5,701
— 90,7	108,7	0,4	108,3	2,03 463	182,4	5,482
— 85,1	172,2	0,6	171,6	2,23 452	180	5,319
<i>Mesures effectuées après extraction de la moitié du gaz.</i>						
— 157,3	0,15	—	0,15	— 0,82 391 ⁽¹⁾	115,8	8,635
— 140,5	1,25	—	1,25	0,09 691	132,6	7,540
— 133,1	1,95	—	1,95	0,29 003	140	7,142
— 119	10,35	—	10,35	1,01 494	154,1	6,489
— 93,8	85,5	0,3	85,2	1,93 044	179,3	5,565
<i>Mesures expérimentales de Schumb et Gamble.</i>						
— 72,4	—	—	433	2,63 649	202,7	4,982
— 70,9	—	—	471	2,67 302	202,2	4,945
— 67	—	—	628	2,79 796	206,1	4,852
— 65,5	—	—	686	2,83 632	207,6	4,816
— 63,8	—	—	766	2,88 423	209,3	4,777

(¹) C'est-à-dire $\bar{1},17\ 609$.

tre et le manomètre sont exactement au même niveau. Le cryostat est alors réglé à la température désirée, puis on laisse l'équilibre s'établir, ce qui demande environ 30 à 45 minutes. Les mesures de pression et de température sont effectuées plusieurs fois de suite de façon à éliminer les erreurs fortuites. La température étant toujours maintenue constante, on comprime légèrement le gaz en remontant la cuve du manomètre; une fraction de gaz se condense; lorsque l'équilibre est à nouveau atteint, on effectue une seconde mesure de pression. Enfin on fait subir au produit une légère détente en abaissant la cuve à mercure; la mesure est effectuée encore une fois. Les trois chiffres ainsi obtenus sont identiques.

De telles déterminations ont été faites à des températures comprises entre — 160° et — 85° sur la totalité du gaz (500 cm³) mis en expé-

rience. La moitié de ce dernier est ensuite extraite à -100° de façon à éliminer les impuretés éventuelles plus volatiles que F_6S . Sur le produit restant on a répété les mesures aux mêmes températures que précédemment; les tensions obtenues ont été les mêmes; la pureté du gaz était donc satisfaisante. Les résultats sont réunis dans le tableau IV, ainsi que les mesures de Schumb pour les pressions inférieures à 760 mm. de mercure.

La relation empirique :

$$\log p \text{ (mm.)} = 2,78753 - \frac{624,69}{T} + 0,014731T$$

représente assez correctement les résultats ainsi qu'il ressort du tableau V suivant :

TABLEAU V

Température	Pression observée	Pression calculée par la formule de Schumb	Pression calculée par notre formule
— 157,3	0,15	0,015	0,12
— 140,5	1,25	0,31	1,07
— 133,1	1,95	0,97	2,44
— 119	10,35	6,13	10,09
— 113,9	17,75	11,05	16,16
— 103,5	37,8	32,7	40,05
— 97,7	66	56,7	65,55
— 93,8	85,2	80,7	88
— 90,7	108	105,2	112,1
— 85,1	171,6	166,6	171,5
— 72,4	433	430,6	428
— 70,9	471	477	475
— 67	628	623	620,2
— 65,5	686	683	686,4

Ces chiffres montrent, qu'aux basses températures, la tension de vapeur de l'hexafluorure de soufre est nettement plus élevée qu'on ne l'admettait jusqu'ici, ce qui explique parfaitement les anomalies observées au cours des extractions précédentes.

Pour les pressions supérieures à une atmosphère, la formule de Schumb est meilleure que la nôtre.

IV. — Séparation quantitative de chaque constituant.

La nouvelle position des courbes des divers composés montre que, pour fractionner notre mélange gazeux, il faut déplacer les paliers d'extraction vers des températures plus basses que celles que nous

avons utilisées jusqu'alors. De plus l'emploi du cryostat automatique nous permet de travailler avec une précision plus grande.

Voici les nouveaux paliers utilisés et la pression des divers constituants pour chacun d'eux :

Température	Pression en millimètres pour :				
	CF_4	C_2F_6	F_6S	C_3F_8	C_4F_{10}
— 175°. . .	7	0,027	0	0	0
— 162°. . .		0,3	0,02	0	0
— 147°. . .			0,5	0,08	0
— 130°. . .				1	0,08
— 115°. . .					0,55

Par suite une extraction à — 175° donnera CF_4 seul, la tension de vapeur des autres constituants étant sensiblement nulle; de même on séparera C_2F_6 à — 162°, F_6S à — 147°, C_3F_8 à — 130° et C_4F_{10} à — 115°.

Le fractionnement se faisant sous des pressions souvent inférieures à 1 mm., nous avons utilisé une trompe à capillaire étroit ce qui ralentit la vitesse d'extraction; aussi les prises d'essai sont-elles réduites au minimum. On trouvera dans le tableau VI un tel exemple portant sur 41 cm³ d'un gaz déjà privé de CF_4 . Les analyses montrent qu'on réalise ainsi l'isolement quantitatif de chaque constituant à l'état pur.

En somme les résultats que nous avons obtenus nous permettent de dire que la méthode de Lebeau et Damiens permet une séparation complète des divers constituants de nos mélanges, même lorsque les produits sont à l'état solide et que les tensions de vapeur, à la température utilisée, ne diffèrent que de quelques dixièmes de millimètre.

TABLEAU VI

Volume trouvé par la méthode de Lebeau et Damiens cm ³	Constituant	Volume extrait cm ³	Fluor (g. : mol.-g.)		Soufre g. : mol.-g.)	
			Trouvé	Théorie	Trouvé	Théorie
6,49	C_2F_6	6,35	114,2	114	—	—
14,45	F_6S	14,34	114	114	31,84	32,0
5,06	C_3F_8	5,09	151,3	152	—	—
15,6	C_4F_{10}	15,41	187	190	—	—

Les volumes sont ramenés à 0° et 760 mm. de mercure.

D'autre part les produits gazeux obtenus au cours de nos essais avec le thiophène sont constitués par un mélange d'hexafluorure de soufre et des quatre fluorures de carbone allant de CF_4 à C_4F_{10} .

CHAPITRE IV

ÉTUDE DES PRODUITS LIQUIDES

I. — Essais préliminaires.

Nous avons considéré précédemment comme produits liquides la fraction des composés dont le point d'ébullition, sous la pression atmosphérique, est supérieur à 100° . Ce mélange, qui n'attaque pas le verre, peut être conservé en ampoules scellées ; il se sépare spontanément en deux couches distinctes partiellement solubles l'une dans l'autre.

La phase supérieure, très mobile et réfringente, mouille mal le verre ; elle distille très difficilement, même sous vide, par suite de la formation de mousse. Nous l'avons purifiée par extraction sous vide (2 mm.) à la température ordinaire, en condensant les vapeurs à -80° . Ce produit, rectifié à la pression atmosphérique, présente les caractères suivants :

F : -43° ; Eb : 83° à 84° ; D inférieure à 1,1 ; Fluor 4,78 o/o ; Soufre 36,37 o/o

Il s'agit donc de thiophène tenant en dissolution de petites quantités de composés fluorés de la couche inférieure.

La phase inférieure, plus dense, est incolore ou légèrement ambrée ; son odeur, caractéristique, est à la fois piquante et camphrée. Par distillation avec les moyens habituels on peut en séparer une fraction bouillant aux environs de $+20^\circ$; le reste distille peu à peu entre 20° et 90° sans apparition de palier net. Ces produits soumis à la combustion donnent les résultats suivants :

Fraction Eb $= 20^\circ$:

Fluor 72,4 o/o ; Soufre 1,6 o/o ; Densité environ 1,7.

Fraction passant entre 70° et 90° :

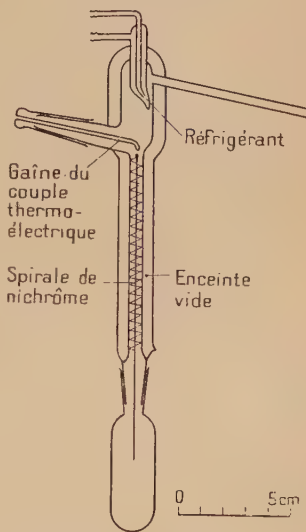
Fluor 66,7 o/o ; Soufre 2,8 o/o.

Nous avons pu y caractériser le thiophène en utilisant la coloration bleu-violet qu'il donne, en solution diluée, avec une solution d'isatine dans l'acide sulfurique. Le soufre retrouvé à l'analyse provient donc probablement de thiophène inattaqué.

Par suite des faibles quantités de produit dont nous avons pu disposer (6,4 cm³ de la phase inférieure, en accumulant les liquides de plusieurs opérations), nous avons dû rechercher, pour les séparations et la détermination des diverses constantes, certaines méthodes particulières.

II. — Méthodes utilisées pour le traitement de petites quantités.

a) **Appareil distillatoire.** — Il est représenté sur la figure 4. La colonne de rectification est un simple tube de verre garni d'une hélice de nichrome à spires serrées. Par suite de la présence de produits à bas point d'ébullition, nous avons dû placer en tête de la colonne un petit réfrigérant qui assure un reflux convenable; l'ensemble est entouré par une enceinte vide d'air, pour s'opposer aux échanges de chaleur avec l'extérieur. Le ballon distillatoire a une capacité de 7 cm³; la température de distillation est mesurée par un thermocouple placé dans une mince gaine de verre soudée dans la paroi de l'ampoule supérieure et dont l'extrémité se trouve au-dessus de la dernière spire; la mesure est faite à 0°1 près. Cet appareil a été essayé au préalable avec des mélanges d'alcool à 95°, soit avec l'acétaldéhyde, soit avec l'oxyde d'éthyle, afin de constater qu'il permet de réaliser une très bonne séparation.



Appareil distillatoire

Fig. 4.

b) **Appareil de filtration à basse température.** — Destiné à séparer les produits cristallisant au-dessus de -80° , il est formé d'un entonnoir cylindrique à douille presque capillaire, pouvant être monté sur le ballon distillatoire de l'appareil précédent. La filtration est faite sur tampon de coton, et accélérée par une pression d'air comprimé. L'ensemble étant plongé dans la neige carbonique, on évite les rentrées d'humidité par une colonne desséchante.

c) **Détermination du point de fusion.** — Elle se fait dans un appareil vide portant plusieurs ampoules où l'on amène les divers produits

Ann. de Chim., 12^e série, t. 8 (Juillet-Août 1953).

en les déplaçant par un point froid, comme l'on opère avec les gaz.

Pour la détermination proprement dite on trace les courbes donnant la température en fonction du temps, au cours du refroidissement puis du réchauffement. Le palier commun correspond à la température de fusion.

d) Détermination de la densité du liquide. — Nous avons utilisé de petits flotteurs de verre, creux, dont le fond a été usé à la meule, de telle façon qu'ils se tiennent en équilibre indifférent dans un liquide de densité connue. Ces densimètres sont introduits dans l'appareil précédent et permettent d'effectuer des mesures donnant aisément la seconde décimale, sans perdre de produit, même avec des substances très volatiles.

e) Détermination du poids moléculaire. — La densité de vapeur a été mesurée dans un petit appareil de Meyer. Pour la fraction à bas point d'ébullition, nous l'avons traitée comme un gaz en utilisant la méthode de Dumas à 30° et 90° (températures obtenues en plongeant le ballon dans un bain d'eau). A l'aide de divers artifices on a empêché la rentrée d'eau dans les gorges du robinet, et l'on a vérifié à chaque mesure que le poids du ballon vide d'air était le même, à 1/10 de milligramme près, au début et à la fin de l'essai.

f) Spectre infra-rouge proche. — Le domaine étudié s'étend du visible à 2,2 μ . Le spectre obtenu avec deux prismes de flint est exploré par une pile thermoélectrique de Moll, compensée pour les variations de température extérieure. Le courant thermoélectrique est envoyé dans un galvanomètre Zernicke; le spot se déplace sur un papier photographique placé à 8 m. du galvanomètre. L'étalonnage de l'appareil est effectué avec l'arc au mercure. Ces enregistrements, ainsi que leur interprétation, ont été faits dans le laboratoire du Professeur Guillet que nous tenons à remercier ici.

III. — Résultats.

A l'aide de ces appareils nous avons réalisé le fractionnement de 6,4 cm³ de produit. Dans un premier essai nous avons tracé la courbe température-volume du distillat. On observe le passage de 3 cm³ entre 18° et 20° puis la température monte rapidement jusqu'à 70° et un peu plus lentement à 90°. Nous avons pensé que l'inflexion observée vers 70° pouvait indiquer le passage d'un nouveau constituant. Dans la distillation définitive nous avons donc séparé les fractions 18°, 20°-70° et 70°-90°. Chacun de ces liquides devenait

opalescent à -80° . Nous les avons filtrés séparément à cette température puis nous avons procédé à leur rectification. Finalement on a obtenu :

Fraction A	passant vers 180°	2,3 cm ³
» B	entre 200° et 700°	1,5 »
» C	entre 700° et 900°	1,3 »

Fraction A. — Elle présente les caractères physiques suivants :

$$F = -93^{\circ} \pm 2^{\circ} \quad E_b = 1804 \pm 002 \quad d_4^0 = 1,72.$$

Le produit, séparé par distillation en trois fractions sous pression réduite, donne toujours le même point de fusion. Cette constance permet de penser qu'il s'agit d'un corps pur.

Le poids moléculaire déterminé par la méthode de Dumas est de 212 à 90° et 235 à 30° ; les molécules de ce corps sont donc associées.

L'analyse, effectuée par la méthode habituelle, conduit aux chiffres suivants :

Soufre : néant Fluor : 75,8 o/o et 75,86 o/o.

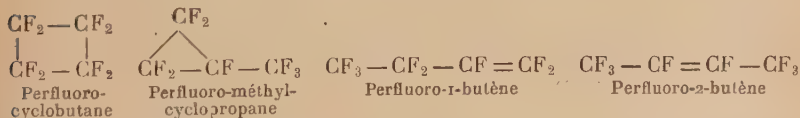
Cette valeur est très voisine de 76 o/o qui est celle correspondant aux fluorures de carbone cycliques de formule $(CF_2)_n$. Le poids moléculaire, voisin de 200, donne pour n la valeur 4.

D'autre part ce produit, traité par l'eau de brome, ne fixe pas de brome aussi bien à froid pendant 24 heures, que pendant 3 heures à 100° . Il semble donc qu'il soit complètement saturé.

Le spectre infra-rouge reproduit exactement celui de la source lumineuse. Le produit est donc totalement transparent dans la zone étudiée. Ceci confirme l'absence de liaison C — H dans la molécule, liaisons mises en évidence dans le monofluorobenzène par l'apparition de deux bandes d'absorption à $1,67 \mu$ et $1,13 \mu$.

Ce composé ne peut être le décafluorobutane C_4F_{10} , corps saturé contenant 79,8 o/o de fluor et possédant des constantes physiques très différentes de celles que nous avons observées.

Seuls quatre produits répondent à la formule C_4F_8 ; ce sont :



En raison de leur caractère insaturé, les deux butènes sont à écarter. Il ne reste à envisager, pour notre composé, que les deux premières structures.

Ces deux corps ont été décrits par Park et ses collaborateurs (59), et obtenus au cours de la pyrolyse du monochlorodifluorométhane CHClF_2 .

Le perfluoro-méthyl-cyclopropane se formerait, en très petites quantités, au cours de cette réaction et les auteurs se bornent à indiquer son point d'ébullition $+4^{\circ}5$ à $+5^{\circ}5$ et « sa structure supposée ».

Le perfluorocyclobutane a fait l'objet de deux brevets américains (60 et 61). On y définit ce corps comme un composé de formule empirique C_4F_8 , ayant un point d'ébullition voisin de -5° et une densité de vapeur d'environ 8,2 g./litre à 27° ; soit un poids moléculaire de 204. Il ne décolore pas la solution de brome par exposition à la lumière en tube scellé. On peut donc penser qu'il s'agit d'un cyclo-octofluorobutane dont le poids moléculaire est de 200. Remarquons qu'aucun résultat d'analyse n'a été publié.

Les constantes physiques de notre produit sont différentes de celles de ces derniers composés. Il ne nous est actuellement pas possible de lui attribuer de structure certaine.

Fraction B. — Ce mélange, bouillant entre 20° et 70° , ne cristallise pas dans la neige carbonique, mais y devient visqueux; la densité de vapeur a été trouvée de 12,8 et 12,67; le poids moléculaire correspondant est donc voisin de 370. L'analyse du produit montre qu'il ne contient pas de soufre; la teneur en fluor est de 71,5 o/o. Le spectre infra-rouge présente une bande à $1,65 \mu$ correspondant à la liaison C—H. D'après l'intensité de l'absorption, le mélange contiendrait environ 10 o/o d'un composé hydrogéné. Ce résultat est en accord avec la teneur en fluor qui est inférieure à 76 o/o. En somme cette fraction pourrait être un mélange d'un composé hydrogéné et de fluorures de carbone.

Fraction C. — Il s'agit ici encore d'un mélange, puisque le point d'ébullition n'est pas constant. Cette fraction devient visqueuse dans la neige carbonique, sans cristalliser. La densité de vapeur a été trouvée de 14,50 et 14,57. Par suite le poids moléculaire est de 419 à 422, soit voisin de 420. Ce produit ne contient pas de soufre. La teneur en fluor est de 75,4 o/o. Le spectre infra-rouge indique la présence d'une trace de composé hydrogéné. Nous avons pu déterminer également la densité du liquide qui est de 1,84.

La teneur en fluor nous indique que le produit est un fluorure de carbone du type $(\text{CF}_2)_n$; n doit être voisin de 8 puisque le poids moléculaire est proche de 400.

En résumé nous avons établi que les produits liquides, formés au cours de la fluoration, sont constitués, d'une part, par du thiophène inattaqué et, d'autre part, par un mélange de fluorures de carbone lourds. Par la détermination de leur composition centésimale, du poids moléculaire, et en s'aidant des spectres infra-rouges, nous

avons montré que ces composés répondent à la formule brute $(CF_2)_n$. L'un de ces composés, pour lequel $n = 4$, est un corps pur paraissant saturé qui peut correspondre au perfluorocyclobutane. Nous avons indiqué quelques-unes de ses constantes physiques. Un autre corps pourrait correspondre à la formule $(CF_2)_8$.

CHAPITRE V

INTERPRÉTATION DES RÉSULTATS

OBTENUS DANS DIVERSES CONDITIONS DE CONCENTRATION

Dans tous nos essais, nous avons utilisé un mélange de fluor et d'azote à parties égales; l'expérience nous a montré que cette dilution suffit à éviter une incandescence, même dans les cas où la concentration en fluor par rapport au thiophène est élevée.

Le fluor cesse de se retrouver à l'état libre dans les produits de la réaction lorsque le rapport fluor/thiophène est inférieur à 9.

En dehors de nos premières expériences, conduites avec des produits impurs, nous avons effectué 7 opérations. Celle utilisant le rapport 8,7/1 a été répétée trois fois; on a obtenu des résultats identiques, à la fois pour les volumes des gaz et ceux des liquides.

Les résultats de ces divers essais sont groupés dans le tableau VII. Les bilans correspondants montrent qu'on retrouve dans les produits de réaction la totalité des éléments introduits dans les expériences. En particulier, l'acide fluorhydrique formé, que l'on dose alcalimétriquement dans les granulés absorbants, correspond exactement à l'hydrogène amené par le thiophène.

Dans la seconde partie du tableau, nous avons rapporté les résultats à 1 cm³ de thiophène ayant réellement réagi dans l'appareil. On constate alors que la formation des produits fluorés liquides passe par un maximum pour la concentration en fluor de 8,7/1.

Quelle que soit la concentration en fluor, la quantité d'hexafluorure de soufre recueillie (très voisine de 280 cm³ pour 1 cm³ de thiophène) correspond à la transformation totale du soufre en ce composé gazeux (285 cm³).

La molécule organique est donc détruite et l'on peut envisager trois mécanismes pour expliquer ces résultats :

a) Fluoruration progressive du noyau, puis rupture du perfluorure obtenu, de part et d'autre de l'atome de soufre.

b) Coupure de la molécule de thiophène au niveau des doubles liaisons.

c) Arrachement du soufre de la molécule, puis fluoration progressive de la chaîne carbonée restante.

En ce qui concerne le premier cas, notons ici qu'on ne connaît qu'un dérivé fluoré du noyau thiophénique : le monofluorothiophène, obtenu en traitant l'iodo-2-thiophène par le trifluorure d'antimoine, au sein du nitrométhane (62), avec un rendement très faible (10 o/o). Il semble donc que les dérivés fluorés du noyau thiophénique soient d'obtention difficile.

Dans le deuxième mécanisme, on admet que la molécule de thiophène se coupe au niveau des doubles liaisons et l'on doit obtenir les deux chaînons $C - C$ et $C - S - C$. Le premier peut conduire à l'hexafluoroéthane, que nous obtenons dans nos réactions. Le second peut donner le fluorure $CF_3 - SF_4 - CF_3$ et, par rupture, le composé $CF_3 - SF_5$. Ce dernier, seul connu, est un gaz bouillant à -20° et fondant à -86° (63). Ces propriétés physiques le distinguent nettement des gaz que nous avons trouvés dans les produits de nos expériences.

Les faits observés conduisent donc à l'arrachement par le fluor du soufre du noyau. Le reste de la molécule donne une chaîne linéaire en C_4 , peut être transitoirement insaturée, qui peut évoluer de deux façons :

a) Fluoration conduisant au fluorure saturé C_4F_{10} et aux composés C_3F_8 , C_2F_6 et CF_4 , ce dernier en abondance.

b) Cyclisation donnant le composé $(CF_2)_4$ et aussi $(CF_2)_8$.

Cette dernière réaction peut se faire selon l'équation :



avec un rapport fluor/thiophène égal à 9.

Nous avons expérimenté avec le rapport très voisin 8,7 et c'est là que nous avons obtenu le maximum de produits liquides.

Il ne semble pas que l'on puisse expliquer la formation des grandes quantités de fluorures de carbone gazeux à partir de $(CF_2)_4$, car ce composé paraît relativement stable vis-à-vis du fluor : on le retrouve, en effet, dans les opérations conduites avec un excès de fluor.

Ces résultats sont différents de ceux obtenus dans la fluoration de la pyridine (22). Cette dernière conserve son atome d'azote et donne une perfluoropipéridine dont la destruction conduit ensuite au fluorure de carbone linéaire en C_5 et probablement au trifluorure d'azote F_3N . Par contre le thiophène perd son atome de soufre ; il se forme de l'hexafluorure de soufre et, à côté du fluorure de carbone linéaire en C_4 , une quantité relativement importante de fluorures probablement cycliques.

Ce comportement opposé des deux hétérocycles vis-à-vis du fluor peut être rapporté à leur stabilité propre, qui est fonction de l'énergie de résonance, telle que la définit Pauling. Cet auteur indique 43 kilocalories par molécule dans le cas de la pyridine et 31 pour le thiophène, qui est donc moins stable. Mais il nous semble que doivent intervenir, d'une façon prépondérante, les affinités respectives du fluor pour l'azote et le soufre. La formation du fluorure d'azote à partir des éléments dégage 26 kilocalories par molécule tandis que celle du fluorure de soufre correspond à 262 kcal/mol.

En résumé, il ressort de ces diverses expériences que le mode d'attaque de la molécule de thiophène est le suivant :

- a) Arrachement du soufre qui passe à l'état d'hexafluorure de soufre.
- b) La chaîne en C_4 libérée subit alors en partie une cyclisation probable avec formation de $(CF_2)_4$ et vraisemblablement de $(CF_2)_8$.

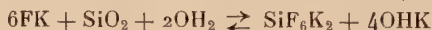
Une autre portion de la chaîne libérée se transforme en fluorures de carbone saturés : CF_4 , C_2F_6 , C_3F_8 et C_4F_{10} .

CONCLUSIONS

Nous avons étudié l'action du fluor sur le thiophène, en phase gazeuse, ce qui nous a amené à résoudre les problèmes suivants :

DOSAGE DU FLUOR ET DU SOUFRE DANS LES COMPOSÉS MINÉRAUX ET ORGANIQUES

Nous avons montré que, tandis que les dosages gravimétriques du fluor à l'état de fluorure de calcium ou de bismuth, ou le dosage volumétrique au nitrate de thorium sont faussés par la présence de sulfates, la méthode à la silice ne l'est pas. La réaction d'équilibre :



rendue quantitative par la technique de Ryss, peut être étendue au cas des prises d'essai de l'ordre de 25 mg. de fluor.

D'autre part on peut doser les sulfates à l'état de sulfate de baryum en présence de fluorures en complexant ces derniers en fluoborates.

La minéralisation est assurée par une méthode utilisant la combustion dans l'oxygène, à l'extrémité d'un tube de platine, d'un courant d'hydrogène chargé de vapeurs du produit à analyser. L'appareil est construit en matières plastiques résistant à la fois à l'acide fluorhydrique et à l'anhydride sulfurique. Le soufre est finalement amené à l'état de sulfate de potassium, et le fluor donne le fluorure.

La méthode permet de doser le fluor et le soufre avec une précision de 1 o/o, la prise d'essai de chaque élément étant de 25 mg. Elle a été essayée avec le monofluorobenzène, le thiophène, le tétrafluorure de carbone, l'hexafluorure de soufre, un fréon.

MÉTHODE DE FLUORATION

Elle est caractérisée par :

- 1) L'emploi de fluor d'une pureté au moins égale à 99,5 o/o, grâce à l'utilisation de l'appareil à anode de nickel de Lebeau et Damiens, et à une électrolyse préalable des bains conduisant à une teneur en oxyde de fluor inférieure à 0,5 o/o.
- 2) La mesure du volume de fluor effectuée avec un débitmètre dans lequel l'halogène est séparé du liquide manométrique par un matelas inerte d'hexafluorure de soufre.
- 3) L'écoulement régulier du thiophène, pour un débit de 1 cm³ à l'heure, à l'aide d'un dispositif automatique utilisant une vis micro-métrique mue par un moteur électrique alimenté sous tension constante.
- 4) L'arrêt total de l'acide fluorhydrique formé au cours de la réaction.
- 5) La condensation des produits de fluoration dans des pièges à neige carbonique et air liquide.

SÉPARATION ET ANALYSE DES COMPOSÉS FLUORÉS GAZEUX

Par la méthode préconisée par Lebeau et Damiens pour les mélanges de carbures d'hydrogène, nous avons pu isoler les constituants de nos produits gazeux par groupes de deux, et effectuer ensuite l'analyse par voie chimique.

Nous avons montré que, pour les basses pressions, les données que l'on trouve dans la littérature sur la tension de vapeur de l'hexafluorure de soufre donnent, par extrapolation, des chiffres erronés. Grâce à un nouveau type de cryostat il nous a été possible de maintenir la température d'un échantillon gazeux constante à $\pm 0^{\circ}1$ pour toute valeur comprise entre -190° et -80° . Nous avons alors pu effectuer de nouvelles mesures de la tension de vapeur de F₆S aux basses températures. Nous avons établi la relation :

$$\log p \text{ (mm.)} = 2,78753 - \frac{624,29}{T} + 0,014731T$$

qui traduit correctement les valeurs expérimentales pour les pressions inférieures à une atmosphère.

Ces données, jointes à l'emploi du cryostat, nous ont permis de séparer à l'état pur les constituants du mélange gazeux, montrant ainsi que la méthode de Lebeau et Damiens s'applique encore quand les courbes de tension de vapeur ne sont décalées que de 15° les unes par rapport aux autres.

Nous avons établi, d'autre part, que les produits gazeux obtenus au cours de la fluoration du thiophène en phase gazeuse sont constitués par un mélange des fluorures de carbone CF_4 , C_2F_6 , C_3F_8 , C_4F_{10} et d'hexafluorure de soufre.

ANALYSE DES PRODUITS DE FLUORATION LIQUIDES

En raison de la volatilité de l'un des constituants, nous avons mis au point une semi-microcolonne de rectification.

Nous avons établi que les produits liquides sont constitués d'une part par du thiophène inattaqué, et, d'autre part, par un mélange de fluorures de carbone lourds répondant à la formule $(\text{CF}_2)_n$, n étant égal à 4 ou 8 suivant les fractions. Le premier de ces composés est un corps saturé dont nous avons déterminé les points de fusion, ébullition, densité du liquide et de la vapeur, spectre infra-rouge proche. Ces résultats, qui conduisent au perfluorocyclobutane, ne concordent pas avec les constantes du produit décrit sous ce nom dans la littérature.

MODE D'ATTAQUE DE LA MOLÉCULE DE THIOPHÈNE

Nous avons effectué des essais dans diverses conditions de concentration en fluor par rapport au thiophène qui nous ont permis de constater que :

1) il ne se forme pas dans ces conditions de composé fluoré du noyau, ni le dérivé $\text{CF}_3 - \text{SF}_5$ dont la présence aurait indiqué la rupture du noyau au niveau des doubles liaisons ;

2) le soufre est arraché de la molécule et transformé en F_6S ;

3) le chaînon à 4 atomes de carbone restant est d'une part transformé en la série des fluorures de carbone saturés de CF_4 à C_4F_{10} et d'autre part, il semble se cycliser en fournissant le composé $(\text{CF}_2)_4$ et probablement aussi $(\text{CF}_2)_8$.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) P. LEBEAU et A. DAMIENS. — *C. R.*, 1926, **183**, 677.
- (2) J. H. SIMONS et L. P. BLOCK. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1939, **61**, 2962.
- (3) W. T. MILLER, J. D. CALFEE et L. A. BIGELOW. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1937, **59**, 198.

- (4) K. FREDENHAGEN. — *Z. Physik. Chem.*, 1933, A 164.
- (5) L. PAULING. — *The Nature of the chemical Bond*, 2^e éd., Cornell University Press, N. Y., 1945, 53.
- (6) O. RUFF et M. GIESE. — *Ber.*, 1936, 69 B, 598.
- (7) W. RÜDORFF et G. RÜDORFF. — *Z. anorg. Chem.*, 1947, 253, 281.
- (8) B. HUMISTON. — *Journ. Phys. Ch.*, 1919, 23, 572.
- (9) K. FREDENHAGEN et G. CADENBACH. — *Ber.*, 1934, 67, 928.
- (10) L. A. BIGELOW et J. H. PEARSON. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1934, 56, 2773.
- (11) W. T. MILLER. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1940, 62, 341.
- (12) J. D. CALFEE et L. A. BIGELOW. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1937, 59, 2072.
- (13) N. FUKUHARA et L. A. BIGELOW. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1938, 60, 427.
- (14) N. FUKUHARA et L. A. BIGELOW. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1939, 61, 3552.
- (15) J. D. CALFEE, N. FUKUHARA et L. A. BIGELOW. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1940, 62, 267.
- (16) D. S. YOUNG, N. FUKUHARA et L. A. BIGELOW. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1940, 62, 1171.
- (17) E. H. HADLEY et L. A. BIGELOW. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1940, 62, 3302.
- (18) N. FUKUHARA et L. A. BIGELOW. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1941, 63, 788.
- (19) N. FUKUHARA et L. A. BIGELOW. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1941, 63, 2792.
- (20) R. Y. TOMPSON, P. TARRANT et L. A. BIGELOW. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1946, 68, 2187.
- (21) G. H. CADY, A. V. GROSSE, E. J. BARBER, L. L. BURGER et Z. D. SHELDON. — *Ind. eng. Chem.*, 1947, 39, 290.
- (22) R. N. HASZELDINE. — *J. Chem. Soc.*, 1950, 1966.
- (23) *Fluorine Chemistry*, J. H. SIMONS ed, Academic Press, N. Y., 1950, 1, 375.
- (24) F. SMITH. — *Ann. Reports Prog. Chem.*, 1947, 44, 86.
- (25) M. P. MATUSZACK et D. R. BROWN. — *Ind. eng. Chem.*, Anal. éd., 1945, 17, 100.
- (26) L. DOMANGE. — *B. S. C.*, 1942 [5], 9, 96.
- (27) GOOCH et KOBOYASHI. — *Am. J. Sci.*, 1918, 35, 370.
- (28) A. TRAVERS. — *C. R.*, 1921, 173, 836.
- (29) A. WASSILIEV et N. MARTINOFF. — *Z. anal. Chem.*, 1935, 103, 107.
- (30) W. GEFFKEN et H. HAMAN. — *Z. anal. Chem.*, 1938, 114, 15.
- (31) W. SIEGEL. — *Z. angew. Chem.*, 1929, 42, 856.
- (32) I. G. RYSS et P. BESZMEANOVA. — *Zav. Lab.*, 1935, 4, 163.
- (33) E. FRÉMY. — *Ann. Chim. Phys.*, 1856 [3], 47, 5.
- (34) P. MOUGNAUD. — *Th. Doct. Pharm.*, Paris, 1931.
- (35) K. WIECHERT et M. BURANDT. — *Z. anal. Chem.*, 1948, 128, 508.
- (36) N. A. PORFIREV et A. A. BARKOWSKII. — *Zav. Lab.*, 1934, 3, 1089.
- (37) P. J. ELVING et W. B. LIGETT. — *Proc. Ind. Acad. Sci.*, 1942, 52, 128.
- (38) W. SCHUMB et K. RADIMER. — *Anal. Chem.*, 1948, 20, 871.
- (39) G. CADENBACH. — *Z. angew. Chem.*, 1933, 46, 130.
- (40) W. D. TREADWELL et M. ZÜRCHER. — *Helv. Chim. Acta*, 1939, 22, 1371.
- (41) O. RUFF et R. KEIM. — *Z. anorg. Chem.*, 1931, 201, 250.
- (42) P. J. ELVING et W. B. LIGETT. — *Ind. eng. Chem.*, Anal. éd., 1942, 14, 449.
- (43) D. N. HUBARD et A. L. HENNE. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1934, 56, 1078.
- (44) DREHSCHMITT. — *Berl.-Lung. Untersuchungsmethoden*, 8 Aufl, Bd. 4, 97.
- (45) M. PICON. — *B. S. C.*, 1949 [5], 16, 299.

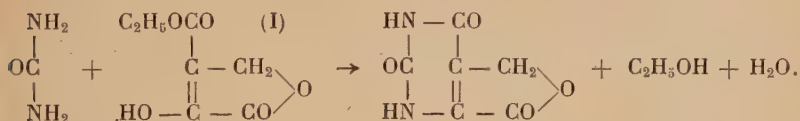
- (46) E. LOWRY et A. NASINI. — *Proc. Roy. Soc.*, 1929, A **123**, 686.
 - (47) W. STEINKOPF. — *Die Chemie des Thiophens*, Dresde, 1941, 12.
 - (48) A. G. NASINI. — *Proc. Roy. Soc.*, 1929, A **123**, 170.
 - (49) SCHIFF. — *Ber.*, 1885, **18**, 1601.
 - (50) A. F. HOLLEMAN et J. W. BECKMANN. — *Rec. Trav. Ch. P.-B.*, 1904, **23**, 230.
 - (51) F. SWARTS. — *J. Chim. Phys.*, 1931, 622.
 - (52) GRIGNARD. — *Traité de chimie organique*, 1936, 4, 149.
 - (53) P. LEBEAU et A. DAMIENS. — *C. R.*, 1930, **191**, 939.
 - (54) W. C. SCHUMB et E. L. GAMBLE. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1930, **52**, 4302.
 - (55) L. DOMANGE et J. NEUDÖRFFER. — *B. S. C.*, 1949 [5], **16**, 728.
 - (56) P. LEBEAU et A. DAMIENS. — *Ann. Chim.*, 1917 [9], **8**, 221.
 - (57) O. RUFF et R. KEIM. — *Z. anorg. Chem.*, 1930, **192**, 254.
 - (58) O. RUFF. — *Z. angew. Chem.*, 1933, **46**, 739.
 - (59) J. D. PARK, A. F. BENNING, F. B. DOWNING, J. F. LUCIUS et R. C. MC HARNES. — *Ind. eng. Chem.*, 1947, **39**, 354.
 - (60) A. F. BENNING, F. B. DOWNING et R. C. MC HARNES. — U. S. Patent 2 384 821 (18/9/45).
 - (61) J. HARMON. — U. S. Patent 2 404 374 (23/7/46).
 - (62) VAN VLECK. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1949, **71**, 3256.
 - (63) G. A. SYLVEY et G. H. CADY. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1950, **72**, 3624.
 - (64) F. C. HAHN et E. E. REID. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1924, **46**, 1651.
-

RÉACTIONS DE CONDENSATION DE L'URÉE AVEC L'ESTER CÉTOPARACONIQUE

Par MICHEL SUQUET

INTRODUCTION

Nous nous sommes proposé, comme but initial de ce travail, d'étudier la réaction de condensation de l'ester cétoparaconique (ester α -céto γ -butyrolactone β -carboxylique) et de l'urée en vue d'obtenir une dicéto-2,4 tétrahydro-1,2,3,4 pyrimidine substituée (uracile substitué), l'ester cétoparaconique réagissant sous sa forme énolique :



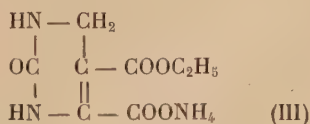
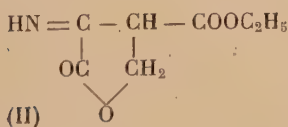
Rappelons que le noyau cétoparaconique réagit à froid en donnant une double coupure avec formation d'acide oxalique en présence d'agents alcalins tels que solution de carbonate de potassium à 33 o/o et mieux encore solution de potasse à 33 o/o (1).

En fait, les techniques de condensation que nous avons mises en œuvre ont déterminé dans une première phase une libération d'ammoniac avec décomposition partielle de l'urée et ont conduit aux résultats suivants :

1. Simple condensation de l'ammoniac avec le groupe cétonique de l'ester cétoparaconique, sans ouverture de la chaîne lactonique.

2. Ouverture de la chaîne lactonique sous l'action de l'ammoniac, et condensation de l'urée avec formation d'une pyrimidine différente de celle citée plus haut.

Nous avons ainsi obtenu les deux composés suivants :



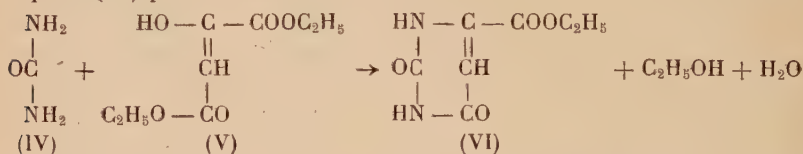
A. *Ester α -cétimino γ -butyrolactone β -carboxylique (ester cétimino-paraconique) (II)*, pour la formation duquel l'ammoniac est le seul réactif utile, comme nous l'avons prouvé en préparant ce composé à partir du gaz ammoniac seul.

La réaction se ramène à une simple élimination d'eau :

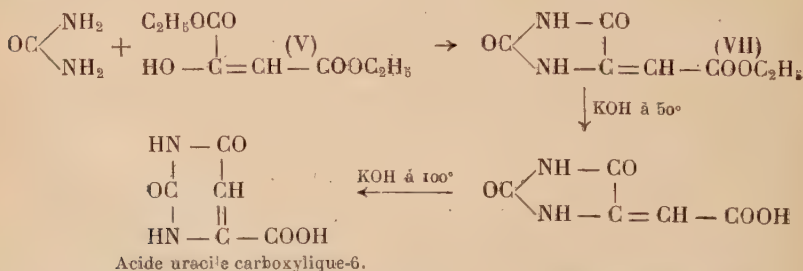


B. *Sel d'ammonium de la ceto-2 carboxy-6 carboxéthyl-5 tétrahydro 1,2,3,4 pyrimidine* dont le mécanisme de formation sera expliqué à la lumière de la bibliographie ci-dessous.

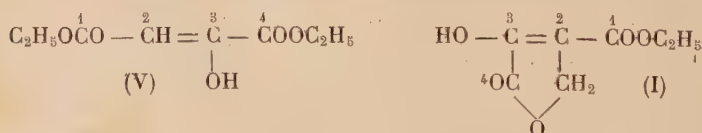
L'étude de la condensation de l'urée avec des β -cétoesters a été entreprise par maints auteurs. Nous devons signaler en particulier le travail de Müller, qui date de 1897 (2), sur la condensation de l'urée (IV) et de l'ester oxalacétique (V) : l'auteur a conduit la condensation en milieu acétique, à 100°, avec passage d'acide chlorhydrique sec, et a conclu à la formation de l'ester uracile carboxylique-6 (VI) par la réaction suivante :



Wheeler (3) qui reprit plus tard cette synthèse, est arrivé à la même conclusion. Mais récemment Mitchell et Nic (4) apportèrent par une étude plus poussée la preuve que la synthèse de Müller ne conduisait pas à la pyrimidine (VI) mais à l'hydantoïne (VII), celle-ci, d'ailleurs, s'isomérisant sous l'action de la potasse à 100° en pyrimidine :



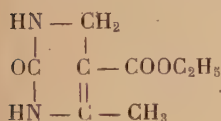
Nous désirons apporter un commentaire à ces divers travaux : numérotons la chaîne carbonée de l'ester oxalacétique (V) :



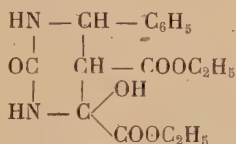
La condensation s'effectue d'après Mitchell et Nic sur les atomes de carbone 3-4. Or dans l'ester cétoparaconique (I) où nous avons numéroté comme précédemment la chaîne oxalacétique, il est bien net que l'union ne pourrait se faire sur les atomes 3-4 mais seulement sur les atomes de carbone 1-3 (ce qui correspondrait aux idées anciennes de Müller et Wheeler).

En réalité la pyrimidine à laquelle nous avons abouti est de *structure différente* et les travaux que nous signalons ci-après nous éclaireront sur sa formation.

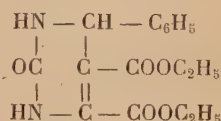
La littérature fait état de structures semblables à celles du composé que nous avons préparé et nous citons à ce propos les travaux que Biginelli (5) a publiés en 1893 sur quelques tétrahydropyrimidines préparées par action d'un aldéhyde et de l'urée sur un β -cétoester. Il a obtenu en particulier la céto-2 méthyl-6 carboxéthyl-5 tétrahydro-1,2,3,4 pyrimidine (VIII) en mettant en suspension de la « méthylène-urée » dans l'ester acétylacétique additionné d'alcool absolu à la température de 120°-125° :



Composé (VIII)
F. : 260°-261°



Composé (IX)
F. : 183°



Composé (X)
F. : 176°-177°

D'autre part, en mettant en contact l'ester oxalacétique (V), le benzaldéhyde et l'urée dissoute au préalable dans l'alcool absolu, Biginelli a pu préparer successivement deux composés :

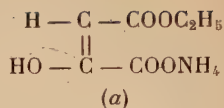
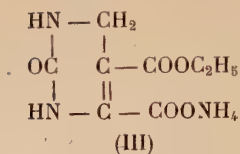
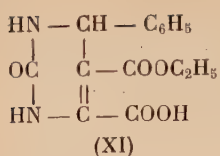
céto-2 phényl-4 oxy-6 carboxéthyl-5,6 hexahydropyrimidine (IX)
céto-2 phényl-4 carboxéthyl-5,6 tétrahydro-1,2,3,4 pyrimidine (X).

A propos de la préparation de ces deux composés signalons que nous avons préparé (voir chap. IV) un produit d'addition ester oxalacétique-urée qui se forme très simplement par évaporation de la solution alcoolique des deux composés ; cette réaction peut apporter une indication utile sur le mécanisme de la réaction de Biginelli, encore qu'il soit difficile de parler de l'existence de notre composé à l'état dissous.

De plus le même auteur a pu obtenir l'acido-ester (XI) (F. = 232°) par saponification ménagée des composés (IX) et (X).

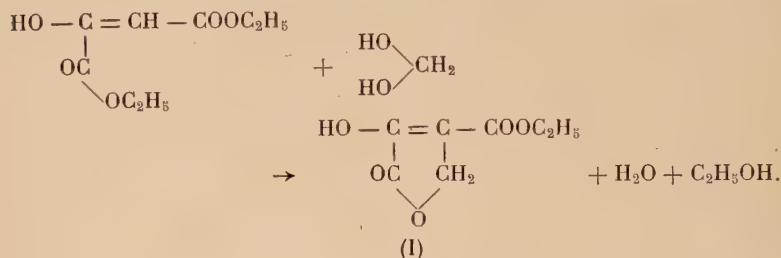
Les corps (X) et (XI) de Biginelli sont, comme nous le verrons, les homologues supérieurs de nos propres pyrimidines.

Le composé que nous avons préparé : sel d'ammonium de la céto-2 carboxéthyl-5 carboxy-6 tétrahydro-1,2,3,4 pyrimidine (III), d'après l'étude de Biginelli devrait être envisagé comme étant le produit de

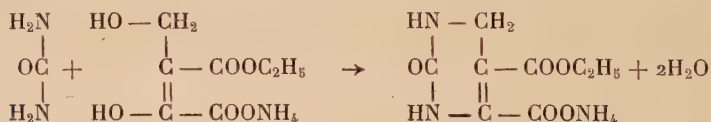


réaction de l'urée et du formaldéhyde sur le sel d'ammonium du monoester oxalacétique (a).

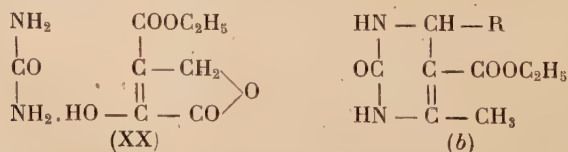
Or, nous utilisons précisément dans nos préparations l'ester cétoparaconique (I) qui se forme par action du formaldéhyde sur l'ester oxalacétique par la réaction suivante :



Nous devons considérer que la chaîne lactonique de l'ester cétoparaconique (I) s'ouvrant sous l'action de l'ammoniac engendré par la décomposition partielle de l'urée mise en œuvre, la condensation s'effectue alors schématiquement de la manière suivante :



avec, peut-être, avant l'ouverture de la chaîne lactonique, formation intermédiaire du produit d'addition à l'azote : urée-ester cétoparaconique (XX), composé que nous avons isolé (voir chap. IV) et à partir duquel nous avons pu d'ailleurs obtenir la pyrimidine (III) ainsi que l'ester cétiminoparaconique :

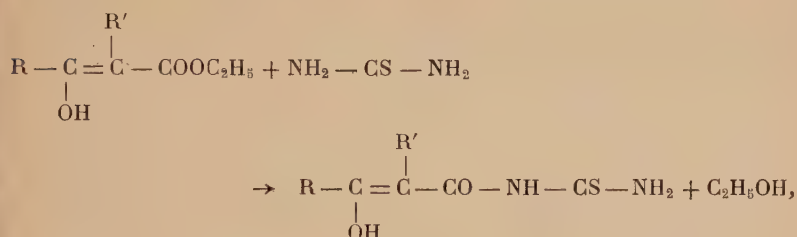


La condensation de Biginelli donna lieu aux travaux de Hinkel et Hey (6) en 1929 puis, en 1932, à ceux de Folkers et de ses collaborateurs (7). Ces auteurs préparèrent les céto-2 méthyl-6 carboxéthyl-5

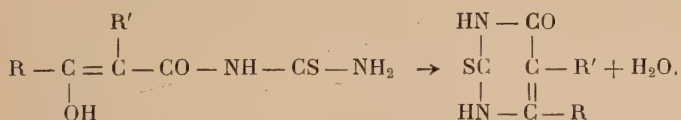
R-4 tétrahydro-1,2,3,4 pyrimidines (b) par action d'un aldéhyde RCHO et de l'urée sur l'acétylacétate d'éthyle. Les rendements sont extrêmement faibles si l'on n'utilise pas un catalyseur acide : HCl en petite quantité dans l'alcool, ou bien l'acide acétique utilisé comme solvant réactionnel.

Terminons cette étude bibliographique en signalant le travail de Polonowski et Libermann de 1947 (8) sur l'union de quelques β -cétoesters cycliques et de la thiourée. La condensation se fait en deux phases :

— d'abord fusion du mélange de l'ester et de la thiourée à 140°-160° qui provoque l'élimination d'une molécule d'alcool, suivant le schéma :



— puis traitement de la masse réactionnelle par la potasse alcoolique (N) à l'ébullition pour déterminer la fermeture du cycle en éliminant une molécule d'eau :



PLAN

Nous décrivons au *Chapitre premier* les méthodes qui nous ont conduit à la synthèse de la céto-2 carboxy-6 carboxéthyl-5 tétrahydro-1,2,3,4 pyrimidine (III) et à celle de l'ester cétiminoparaconique (II).

Nous étudions ensuite au *Chapitre II* la céto-pyrimidine (III) et quelques pyrimidines nouvelles préparées à partir de celle-ci.

Le *Chapitre III* a pour objet l'étude de l'ester cétiminoparaconique (II).

Le *Chapitre IV* est consacré :

— d'une part, aux produits d'addition de l'urée avec quelques β -cétoesters ;

— d'autre part, à quelques produits d'addition de l'ester cétoparaconique avec des amines de différentes séries.

Enfin, nous terminerons par une courte étude d'un produit obtenu par action de l'ammoniac sous pression sur l'ester cétoparaconique.

CHAPITRE PREMIER

CONDENSATION URÉE-ESTER CÉTOPARACONIQUE

L'ester cétoparaconique est préparé par la technique de H. Gault et R. Durand (10) avec la modification introduite par Mlle G. Fischhof (1).

En raison des faibles rendements obtenus en condensant dans des conditions expérimentales variées l'urée et l'ester cétoparaconique, rendements particulièrement mauvais dans le cas où la réaction est génératrice de l'ester cétiminoparaconique (11) nous avons été amené à étudier successivement plusieurs techniques que nous décrivons succinctement dans ce qui suit :

Plan. — A. — Réaction dans un solvant neutre.

B. — Réaction dans l'acide acétique glacial.

C. — Fusion directe sans intervention de solvant.

D. — Action de l'ammoniac sur l'ester cétoparaconique.

REMARQUES. — 1° L'urée et l'ester cétoparaconique sont séchés à l'étuve à 80° avant utilisation, dans tous les cas.

2° Dans les techniques ci-après les rendements sont indiqués comme si chacun des produits de condensation était seul à se former.

A. — Réaction dans un solvant neutre.

Nous avons utilisé le dioxane qui, à chaud, dissout des quantités appréciables d'urée et d'ester cétoparaconique et dont le point d'ébullition (E. : 101°-102°) semblait convenable pour la réaction.

Mode opératoire. — On introduit dans 50 cm³ de dioxane, 20 g. d'ester cétoparaconique recristallisé (1 mol.) et 7 g. d'urée (1 mol.) et le mélange est chauffé 8 heures à reflux. Après 2 heures d'ébullition un précipité commence à apparaître au sein de la solution : c'est le sel d'ammonium de la céto-2 carboxéthyl-5 carboxy-6 tétrahydro-1,2,3,4 pyrimidine (III).

On observe pendant toute la durée de l'opération un dégagement

de gaz contenant une quantité importante de gaz carbonique. Après 8 heures de reflux la suspension est essorée à chaud. Le produit solide séparé est lavé sur büchner avec 40 cm³ de dioxane chaud. Il est constitué par le composé (III) (4,1 g. Rendement 15 o/o).

Par refroidissement du dioxane il se forme un précipité (4 g. ; F. : 110°-115°), dont la recristallisation dans l'alcool permet de récupérer 0,9 g. d'urée (F. : 130°-131°).

La solution dioxanique résiduaire, évaporée, abandonne comme résidu un mélange de cristaux et d'huile qui est repris par 20 cm³ d'alcool chaud. Par refroidissement de la solution alcoolique obtenue il se sépare un produit solide (3,5 g.) qui par une nouvelle cristallisation, cette fois dans l'eau, conduit à l'ester cétiminoparaconique (1,3 g. ; F. : 146°-147°. Rendement : 6,5 o/o).

La solution alcoolique résiduaire évaporée abandonne un résidu (14,8 g.) huileux de grande viscosité, fortement émolique.

B. — Réaction dans l'acide acétique glacial.

Les réactions de condensation qui donnent naissance à la pyrimidine (III) et à l'ester cétiminoparaconique (II) se manifestent également au sein de l'acide acétique. Or, comme nous l'avons fait remarquer dans notre introduction, ces condensations ne peuvent s'expliquer que par l'intervention de l'ammoniac libéré par la décomposition partielle de l'urée. Dans le cas présent l'acétate d'ammonium, d'ailleurs instable par chauffage (11), ne peut se former car la constante d'ionisation de l'ester cétoparaconique ($K = 11 \times 10^{-5}$) est plus grande que la constante d'ionisation de l'acide acétique ($K = 18 \times 10^{-6}$) et nous devons considérer que, comme dans un solvant neutre, la réaction se ramène à une élimination d'eau entre une molécule d'ammoniac et une molécule d'ester cétoparaconique.

Le sel d'ammonium (III) peut, lui aussi, se former en milieu acétique car la constante d'ionisation de l'acide carboxylique (XII) correspondant au sel d'ammonium est beaucoup plus élevée que celle de l'acide acétique ($K_{XII} \neq 10^{-2}$). Il n'en reste pas moins que l'ouverture de la chaîne lactonique en milieu acide apparaît comme un phénomène curieux.

Mode opératoire. — 1° On introduit dans 30 cm³ d'acide acétique glacial 20 g. d'ester cétoparaconique (I) recristallisé et 7 g. d'urée secs et on chauffe à reflux la solution acétique ainsi obtenue (E_{AcOH} : 118°). On perçoit au sommet du réfrigérant, mais seulement 45 minutes environ après le début de l'ébullition, l'odeur caractéristique de l'acétate d'éthyle, dont la formation s'explique par la décar-

boxylation avec libération d'alcool d'une partie de l'ester cétoparaconique mis en œuvre.

Après 1 heure et demie de reflux l'opération est arrêtée (un premier essai de reflux prolongé pendant 5 heures avait donné lieu à une carbonisation importante des produits formés) Par refroidissement il se sépare un précipité qui, lavé avec un peu d'acide acétique et recristallisé dans l'alcool, conduit à 1,2 g. (F. : 149°) d'ester cétiminoparaconique (II). Rendement 6 o/o. La solution acétique résiduaire est évaporée à sec, l'extrait sec repris par 30 cm³ d'alcool absolu au reflux et essoré chaud. Le produit solide insoluble est lavé sur büchner avec un peu d'alcool bouillant. On obtient 2,9 g. de pyrimidine (III). Rendement 10,8 o/o.

2° Une deuxième opération a été conduite avec les mêmes quantités de réactifs (ester cétoparaconique utilisé brut) pendant le même temps et à la même température. Par refroidissement de la solution acétique le composé (II) précipite. Il est essoré, lavé à l'alcool froid sur büchner et séché (1,7 g. de couleur jaune; F. : 145°-148° inst.). La solution acétique résiduaire est additionnée d'environ son volume d'alcool absolu et abandonnée quelques jours : la pyrimidine (III) précipite peu à peu (2,8 g. jaune).

C. — Fusion directe sans intervention de solvant.

Cette technique conduit, comme les précédentes, à la pyrimidine (III) et à la cétimine (II). En vue d'améliorer les rendements en produits de condensation nous avons étudié l'influence d'une modification dans la proportion des constituants mis en œuvre.

1. — Urée et ester cétoparaconique en proportions équimoléculaires.

On utilise un ballon de Keller à large col. Par une tubulure latérale passe un tube de verre coudé qui condense les vapeurs et permet de suivre le dégagement gazeux. Le ballon est muni d'un agitateur mécanique assez puissant pour agiter une pâte épaisse.

INFLUENCE DU FACTEUR TEMPÉRATURE. — Le chauffage se fait au bain d'huile; les températures indiquées sont celles du bain d'huile. Nous n'avons pu mesurer de façon continue la température de la masse en fusion à cause de l'agitation et de l'épaisseur de la pâte.

Le mélange solide est fondu en maintenant le bain pendant quelques minutes à 115°-120°. On ne redescend pas au-dessous de 90° pour éviter la prise en masse.

Une opération conduite entre 130° et 145° (durée 2 h. 30) a donné lieu à une carbonisation très importante.

Une autre menée à 115°-125° pendant 1 heure a donné 3,5 o/o de cétimine (II) après recristallisation (F. : 143°) et 20 o/o de pyrimidine brute (III); chaque produit étant considéré pour le calcul du rendement comme s'il était seul à se former.

Les rendements les moins mauvais ont été obtenus en opérant à 100°-110°, comme on le verra plus loin.

INFLUENCE DU FACTEUR TEMPS. — Nous avons essayé sans succès d'augmenter le rendement en travaillant à température aussi basse que possible et en prolongeant la durée de l'opération.

Exemple. — Condensation de 50 g. d'ester cétoparaconique et de 17,4 g. d'urée.

Temps : 19 heures. — *Température :* 90°-110°.

Rendements : en cétimine (II) (F. : 145°) : 6,5 o/o ; en pyrimidine (III) brute : 19,5 o/o.

Ces rendements ne sont pas supérieurs à ceux qui sont obtenus par la technique que nous avons finalement adoptée (durée de la fusion : 6 heures) et que nous décrivons dans ce qui suit.

Mode opératoire. — On mélange intimement au mortier 50 g. d'ester cétoparaconique et 17,4 g. d'urée secs. Le mélange est introduit dans le ballon de Keller et le bain d'huile est chauffé vers 115° de manière à fondre le mélange solide. La fusion pâteuse est maintenue pendant 6 heures environ, la température du bain d'huile étant ramenée à 90°-105°.

Une deuxième fusion identique à la première est menée simultanément. L'opération terminée, la pâte des deux ballons est transférée rapidement à l'aide d'une spatule dans un ballon de 500 cm³. La croûte dure qui reste attachée aux parois des deux ballons est fluidifiée par un peu d'alcool absolu bouillant. La suspension alcoolique (alcool : 360 cm³) est maintenue 2 à 3 heures à l'ébullition à reflux afin de déterminer une bonne séparation de la cétimine (II) soluble et de la pyrimidine (III) insoluble. On essore la suspension bouillante sur un large büchner, lave l'insoluble (III) avec 100 cm³ d'alcool absolu bouillant.

A partir de 100 g. d'ester cétoparaconique on obtient 30 à 35 g. de pyrimidine (III) jaune pâle directement utilisable pour la suite des opérations (Rendement : 22 à 26 o/o).

Les alcools sont réunis ; par refroidissement la cétimine (II) précipite, on l'essore. De la solution alcoolique résiduaire précipite en quelques jours une nouvelle quantité de cétimine que l'on sépare. Les diverses fractions de cétimine brute essorées sont réunies et recristallisées dans l'eau (cristallisation lente). On obtient 5 à 7 g.

d'une poudre d'aspect amorphe colorée en brun (F. : 145°-148°). Rendement : 5 à 7 o/o. La fusion s'accompagne :

1° d'un dégagement de *gaz carbonique* et d'*azote* provenant de la décomposition partielle de l'urée et de l'ester cétoparaconique. La masse pâteuse mousse et peut venir engorger le tube de dégagement et de ce fait il est nécessaire de maintenir une violente agitation ;

2° d'un dégagement de *vapeurs* d'odeur désagréable qui sont condensées. La rectification du condensat montre que ces vapeurs sont composées essentiellement d'eau et d'alcool.

REMARQUES. — 1° Après essorage de la suspension alcoolique chaude le filtrat abandonne parfois un premier précipité carboneux. Dans ce cas on essore et laisse précipiter à nouveau.

2° *Emploi de l'énolate d'urée*. — Comme nous le verrons (chap. IV), l'urée et l'ester cétoparaconique peuvent, dans certaines conditions, s'additionner molécule à molécule. « L'énolate d'urée » ainsi formé nous a servi de point de départ.

Mode opératoire. — On chauffe jusqu'à fusion 25 g. d'énolate d'urée et on maintient la fusion pâteuse pendant 4 heures (température du bain d'huile : 117°-122°). La masse réactionnelle est ensuite traitée par 75 cm³ d'alcool absolu et chauffée 2 à 3 heures au reflux. On essore la suspension bouillante, lave sur büchner l'insoluble avec 30 cm³ d'alcool bouillant. Cet insoluble est la pyrimidine (III) : 7,5 g. (Rendement : 24,7 o/o). Par refroidissement de la solution alcoolique résiduaire on recueille un précipité qui, recristallisé dans l'eau, abandonne 1,1 g. de cétimine (II), F. : 147°. Rendement : 6 o/o.

II. — Emploi d'un excès d'urée.

Il nous a semblé logique d'étudier les réactions de condensation en présence d'un excès d'urée puisqu'une partie de celle-ci est décomposée dans la fusion avec production d'ammoniac, d'azote, etc.

1° *Emploi de 2 molécules d'urée pour 1 molécule d'ester cétoparaconique*. *Mode opératoire*. — On mélange intimement au mortier 20 g. d'ester cétoparaconique recristallisé (1 mol.) et 14 g. d'urée (2 mol.) secs. Le mélange est introduit dans un ballon de Keller et le bain d'huile est chauffé jusqu'à 120° de manière à commencer la fusion du mélange solide. On ramène ensuite la température à 97°-110° et on poursuit l'opération pendant 3 h. 20. On maintient constamment une vigoureuse agitation. Il y a dégagement de gaz et de vapeurs qui risquent de provoquer des débordements. L'opération terminée, la pâte est traitée par 110 cm³ d'alcool absolu. On maintient 2 à 3 heures au reflux puis essore la suspension bouillante sur un large büchner.

L'insoluble (pyrimidine III) est lavé sur büchner avec de l'alcool bouillant puis séché à l'étuve à 110°. On obtient 14,3 g. de pyrimidine (III) sous forme d'une poudre amorphe blanc jaunâtre, soit un rendement de 53 o/o par rapport à l'ester (I) mis en œuvre.

La solution alcoolique résiduaire abandonne par refroidissement un précipité qui, essoré, se présente sous la forme d'un produit hygroscopique d'où nous n'avons pas isolé de cétimine (II).

2° *Emploi de 3 molécules d'urée pour 1 molécule d'ester cétoparaconique.* — Cette opération est conduite comme la précédente (Fusion à 95°-102° pendant 3 h. 20). Le rendement en pyrimidine (III) est resté le même. En conséquence nous avons adopté la proportion : 2 molécules d'urée — 1 molécule d'ester cétoparaconique pour préparer la pyridine (III).

III. — Emploi d'un excès d'ester cétoparaconique.

L'emploi de 2 molécules d'ester cétoparaconique pour 1 molécule d'urée conduit à « l'énolate d'urée », produit d'addition équimoléculaire dont nous parlons au chapitre IV.

D. — Action de l'ammoniac sec sur l'ester cétoparaconique.

Cette réaction conduit à l'ester cétiminoparaconique (II) (en faible quantité malheureusement). Ceci prouve que, pour la formation du composé (II) dans les techniques précédentes, l'urée n'intervient que par l'ammoniac produit normal de sa décomposition. *Deux modes opératoires* ont été envisagés successivement.

Nous n'indiquons le deuxième que pour mémoire étant donnés les mauvais résultats auxquels il conduit.

I. — Passage d'ammoniac sec au sein de l'ester cétoparaconique fondu.

On utilise un ballon de Keller du même genre que les précédents. Par une tubulure passe un tube de verre allant presque au fond du ballon et amenant le courant d'ammoniac sec. Par la deuxième tubulure s'élimine l'excès d'ammoniac.

On introduit dans le ballon 40 g. d'ester cétoparaconique recristallisé et sec. On maintient *dès le début* du chauffage et jusqu'à la fin de l'opération une vigoureuse agitation et un violent courant d'ammoniac. Le bain d'huile est chauffé à 120°, pour amorcer la fusion,

puis à 110°-115° pendant 30 minutes. L'opération terminée, on traite le magma par 120 cm³ d'alcool absolu que l'on porte 2 à 3 heures au reflux. La suspension alcoolique est essorée bouillante, puis on lave l'insoluble sur büchner avec 40 cm³ d'alcool absolu bouillant. Cet insoluble, de poids variable suivant les opérations (quelques décigrammes à 8 g.), est l'*énolate d'ammonium de l'ester cétoparaconique* (sur ce sel, voir chapitre IV). De la solution alcoolique résiduaire précipite l'ester cétiminoparaconique (II) (4 à 5,5 g.) qui est recristallisé dans l'eau. Ainsi, 10,6 g. de cétimine (II) brute provenant de deux opérations ont conduit par cristallisation à 5,2 g. (F. : 147°-148°). Le rendement, en définitive, n'est que de 5 à 6 o/o.

II. — Passage d'ammoniac sec au sein d'une solution d'ester cétoparaconique.

On dissout 20 g. d'ester cétoparaconique sec dans 90 cm³ de dioxane et on chauffe la solution pendant 3 h. au reflux. On maintient un courant d'ammoniac pendant toute l'opération. Il se fait, dès le début du courant gazeux, un abondant précipité blanc d'énolate d'ammonium de l'ester cétoparaconique. On évapore le dioxane sous vide et traite la masse solide par 100 cm³ d'alcool absolu bouillant. La suspension alcoolique formée est essorée et l'insoluble est lavé sur büchner avec 40 cm³ d'alcool bouillant. On récupère ainsi 18,3 g. d'énolate d'ammonium. Par refroidissement la solution alcoolique résiduaire abandonne une nouvelle quantité (0,2 g.) d'énolate d'ammonium. On essore puis évapore complètement l'alcool. Le résidu sec (1,3 g.) conduit par une cristallisation dans l'eau à 0,1 g. de cétimine (II) (F. : 140°).

CHAPITRE II .

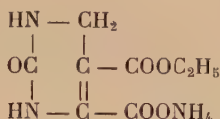
Nous étudions dans ce chapitre quelques pyrimidines nouvelles obtenues à partir du sel d'ammonium de la céto-2 carboxéthyl-5 carboxy-6 tétrahydro-1,2,3,4 pyrimidine (III). Nous diviserons notre étude en deux parties :

A. — Céto-2 tétrahydro-1,2,3,4 pyrimidines.

B. — Céto-2 hexahydropyrimidines.

A. — Céto-2 tétrahydro-1,2,3,4 pyrimidines.

Sel d'ammonium de la céto-2 carboxéthyl-5 carboxy-6 tétrahydro-1,2,3,4 pyrimidine (III).



PRÉPARATION. — Ce composé est préparé comme il a été indiqué plus haut par fusion de l'urée (2 mol.) et de l'ester cétoparaconique (1 mol.). On obtient après lavage à l'alcool chaud un produit brut, d'aspect amorphe, de couleur jaune pâle. On le recristallise dans l'eau et sèche à l'étuve à 120°.

Anal. : $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{O}_5\text{N}_3 = 231$:

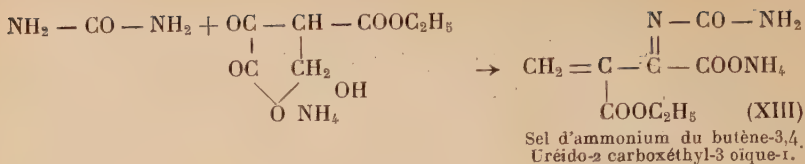
	Calc. o/o	Tr. o/o		
Carbone . . .	41,55	41,28	41,18	41,69
Hydrogène . .	5,62	5,82	5,83	5,78
Azote . . .	18,18	18,14	17,71	17,60
Oxygène . . .	34,65	34,64 (détermination spéciale)		

PROPRIÉTÉS. — Le sel pur se présente sous la forme d'une poudre cristalline blanche insoluble dans l'éther, très peu soluble dans l'alcool bouillant, assez soluble dans l'eau. Il est stable à l'étuve à 120°. F. : 228°-230° avec décomposition (inst. sur bloc). Chauffé lentement sur le bloc il se décompose à température inférieure à son point de fusion instantané.

Additionné de lessive de soude il dégage de l'ammoniac à froid (c'est donc un sel d'ammonium).

Il décolore l'eau de brome mais cette réaction n'est pas, dans ce cas, une indication spécifique de la double liaison $\text{C} = \text{C}$ (nous indiquons en effet, plus loin, que la céto-2 dicarboxéthyl-5,6 hexahydropyrimidine, composé saturé, décolore également l'eau de brome). Il s'agit vraisemblablement d'une oxydation.

STRUCTURE. — Nous avons indiqué dans notre introduction un raisonnement que nous suggère la littérature et qui est en faveur d'une structure pyrimidique. On aurait pu concevoir que la condensation de l'urée avec l'ester cétoparaconique se fit avec formation du sel d'ammonium du butène-3,4 uréido-2 carboxéthyl-3 oïque-1 conformément au schéma suivant :



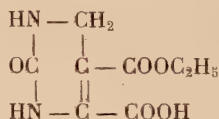
Si la formation de ce composé linéaire (XIII) nécessite l'intervention d'une molécule d'urée, d'une molécule d'ammoniac et d'une molécule d'eau, comme la réaction génératrice de la pyrimidine (III), toutefois :

1° l'acide, correspondant au produit de condensation que nous avons obtenu, chauffé avec de la lessive de soude ne dégage pas d'ammoniac alors que l'acide correspondant au composé (XIII) soumis à ces mêmes conditions expérimentales devrait se décomposer en libérant NH_3 ;

2° l'hydrogénation, dont nous exposons la technique plus loin, montre qu'il y a une seule double liaison (comme l'indique la formule pyrimidique) d'ailleurs difficilement hydrogénable et non deux (structure linéaire).

Ces diverses raisons nous ont semblé suffisantes pour attribuer la formule (III) à notre produit de condensation.

*Céto-2 carboxéthyl-5 carboxy-6
tétrahydro-1,2,3,4 pyrimidine (XII).*



PRÉPARATION. — Elle se fait facilement à partir du sel d'ammonium (III).

Mode opératoire. — 1° *Essai à partir du sel d'ammonium (III) brut.* — On introduit dans un bécier de 1 litre 112,8 g. de (III) brut et 470 cm³ d'eau. Un petit moteur assure une bonne agitation. Par une ampoule à brome on ajoute lentement 200 cm³ d'acide chlorhydrique à 50 o/o à la suspension aqueuse qui s'épaissit. Après la fin de l'addition on poursuit l'agitation quelques minutes. On essore, puis lave avec de l'eau l'insoluble jusqu'à ce que l'eau de lavage ne contienne à peu près plus de chlorures. L'insoluble est séché à 110°. On obtient 77 g. de l'acide (XII). Rendement : 73,6 o/o.

L'acide obtenu, parfois coloré, est utilisé tel quel à la préparation du diester (XIV) que nous étudions plus loin.

2° *Essai à partir du sel d'ammonium (III) pur.* — On traite un mélange de 7 g. de (III) recristallisé et de 40 cm³ d'eau par 15 cm³

d'acide chlorhydrique à 50 o/o. On essore, sèche (5,6 g.) puis recristallise dans 90 cm³ d'alcool. On obtient 3,4 g. d'acide (XII) pur (rendement : 53 o/o). On peut aussi recristalliser dans l'eau.

PROPRIÉTÉS. — L'acide pur se présente sous la forme d'une poudre cristalline blanche, à peu près insoluble dans l'éther. F. : 218° inst. sur bloc (avec déc.).

DÉTERMINATIONS ANALYTIQUES. — Séché sous vide à la température du laboratoire :

1° N o/o : Calculé pour C₈H₁₀O₅N₂ : 13,08. — Trouvé : 13,02 (Kjeldahl).

2° Poids moléculaire par titrimétrie à la phénolphthaléine :

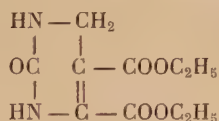
Trouvé : 215-217. — Calculé : 214.

3° Indice de saponification (indice d'acide + indice d'ester). On utilise la potasse aqueuse N/2 au reflux pendant 1/2 heure.

Trouvé : 535. — Calculé : 523.

4° Détermination du pK : voir l'annexe au chapitre II.

Céto-2 dicarboxéthyl-5,6 tétrahydro-1,2,3,4 pyrimidine (XIV).



PRÉPARATION. — Elle se fait à partir de l'acide (XII), non recristallisé, qu'on estérifie par l'alcool absolu en présence d'une petite quantité d'acide sulfurique (méthode classique).

Mode opératoire. — On broie finement au mortier 50 g. d'acide (XII) brut et sec (séchage à l'étuve à 110°) et on l'introduit dans un ballon de 500 cm³ surmonté d'un réfrigérant à reflux. On ajoute 320 cm³ d'alcool absolu (obtenu en distillant sur chaux vive « l'alcool absolu » du commerce) et 4 cm³ d'acide sulfurique 66° Bé. On chauffe pendant 5 h. 30 au bain-marie au reflux de l'alcool. Le produit en suspension se dissout peu à peu. L'opération terminée, le contenu du ballon qui est trouble et coloré en rouge est refroidi à température ordinaire puis versé sur un mélange de glace finement pilée (200 à 300 g.) et de bicarbonate de sodium (25 g.). On obtient une solution et un précipité. On essore sur large büchner puis lave le produit essoré à l'alcool à 96 o/o. Ce produit est conservé en vue de la récupération de l'acide non estérifié. On verse la solution alcoolique résiduaire dans un ballon de Claisen de 1 litre et évapore l'alcool sous vide. En fin d'opération un précipité d'aspect collant apparaît. On ajoute environ 200 cm³ d'eau et extrait l'ester (XIV) par de grandes quantités d'éther

à 30°. On fait successivement 4 extractions par 1 000, 500, 350, 350 cm³ d'éther. Les éthers sont réunis, séchés sur sulfate de sodium anhydre et évaporés à sec. On obtient 41 g. d'ester brut.

Purification. — Le solide jaune est dissous dans 70 cm³ de tétrachlorure de carbone à l'ébullition. Après refroidissement et cristallisation on essore à fond et lave l'ester par 50 cm³ de tétrachlorure glacé. Par séchage sous vide on obtient 26,6 g. d'ester jaune pâle. Le produit obtenu contient encore des impuretés. Il est hygroscopique. Pour le purifier complètement il faut le recristalliser (par exemple dans l'alcool 3 fois). Néanmoins il sera utilisé tel quel pour la suite des opérations. Le tétrachlorure résiduaire forme une solution visqueuse d'où nous n'avons pu extraire de nouvelles quantités du composé (XIV).

Récupération de l'acide non estérifié. — Les eaux-mères, après extraction à l'éther et le précipité qui a été conservé en vue de la récupération de l'acide (XII) sont introduits dans un bécber de 1 litre. On obtient ainsi une suspension que l'on agite mécaniquement et que l'on additionne peu à peu de 55 cm³ d'acide chlorhydrique à 50 o/o (la présence du bicarbonate en excès risque de provoquer des débordements). On essore, lave à l'eau, sèche à 110°. On récupère ainsi 6,9 g. d'acide brut.

Rendement. — Compte tenu de l'acide récupéré il est au mieux de 54,5 o/o en ester recristallisé une fois.

Autres opérations.

Opérations	2	3	4
Acide (XII) mis en œuvre	72 g.	70 g.	77 g.
Alcool absolu	450 cm ³	450 cm ³	500 cm ³
SO ₄ H ₂ 66° Bé	5,5 cm ³	5,5 cm ³	6 cm ³
Durée du reflux	5 h.	6 h.	6 h. 30
Ester brut	43,4 g.	52,3 g.	67 g.
Ester 1 crist. (CCl ₄)	31,4 g.	33,8 g.	42 g.
Acide récupéré.	10,6 g.	12,6 g.	0
Rendement en ester 1 crist.	45 o/o	52 o/o	48 o/o

DÉTERMINATIONS ANALYTIQUES. — 1° *Dosage d'azote.* — L'ester brut a été recristallisé deux fois dans le tétrachlorure de carbone et séché sous vide à température ordinaire.

N o/o. Calculé pour C₁₀H₁₄O₅N₂ : 11,57. — Trouvé : 11,47 (Kjeldahl).

2° *Indice de saponification.* — Trouvé : 474 au lieu de 463 calculé.

PROPRIÉTÉS. — Le diester est facilement soluble dans l'alcool, plus difficilement dans l'éther et le benzène, à peu près insoluble dans l'eau.

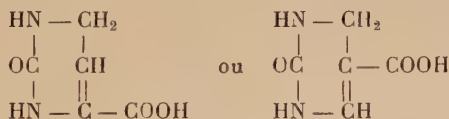
— *Point de fusion.* — Après cristallisation du produit brut dans le tétrachlorure de carbone on a observé F. : 105°, mais après cristallisation dans l'alcool ou le benzène : F. : 122° (inst sur bain de mercure non corr.).

— Le diester décolore une solution de brome dans l'acide acétique glacial.

— Chauffé avec de la lessive de soude à l'ébullition il se décompose en donnant en particulier de l'acide oxalique (il y a par conséquent rupture de la chaîne). Nous verrons plus loin (préparation de l'acide (XV)) que la saponification dans des conditions plus douces (avec de la potasse N) entraîne également la formation de l'acide oxalique. Le manque de stabilité du cycle vis-à-vis des agents d'hydrolyse avait été remarqué par Biginelli à propos de la ceto-2 phényl-4 carboxéthyl-5 méthyl-6 tétrahydro-1,2,3,4 pyrimidine, qui par ébullition avec de la potasse donne du benzaldéhyde et de l'alcool benzylique.

— Signalons enfin qu'un essai de préparation d'un picrate en milieu alcoolique a échoué.

Ceto-2 carboxy-(6 ou 5) tétrahydro-1,2,3,4 pyrimidine (XV).



Nous avons essayé de préparer le diacide correspondant à l'ester (XIV) par saponification de celui-ci au moyen de la potasse aqueuse. Par acidification de la solution obtenue on constate que la solution froide se décarboxyle. Ceci nous a conduit, comme l'indiquent les techniques ci-après, à l'acide (XV).

Précisons tout de suite que le composé ainsi préparé n'a pu être purifié complètement, mais son mode de formation à partir du diester et son titrage nous permettent cependant de l'identifier avec la pyrimidine (XV).

PRÉPARATION. — Nous relatons successivement nos essais et pour chacun des produits que nous avons séparés nous mentionnons les déterminations analytiques auxquelles il a donné lieu.

Essai I. — On chauffe à l'ébullition à reflux pendant 30 minutes 10 g. d'ester (XIV) et 150 cm³ de potasse (0,87 N). L'opération terminée, la solution aqueuse est refroidie, additionnée de quelques morceaux de glace puis de la quantité d'acide chlorhydrique (1,1 N) nécessaire à la neutralisation. Pendant cette neutralisation on constate un dégagement gazeux et il se dépose, en quelques heures,

un précipité blanc que l'on essore, lave à l'eau jusqu'à absence de chlorures dans l'eau de lavage, puis sèche à l'étuve. Ce précipité est constitué par l'acide (XV) (1,4 g.; 1^{re} fraction). F. : 280°-285° (inst. bloc). Il est recristallisé dans l'alcool à 50 o/o ; le produit obtenu est séché sous vide sulfurique.

Anal. : $C_5H_6O_3N_2 = 142$:

	Calc. o/o	Tr. o/o
Carbone . . .	42,25	41,65 41,75
Hydrogène . . .	4,22	4,36 4,13
Azote	19,71	18,34 18,52

La solution aqueuse résiduaire est chauffée à l'ébullition en vue de compléter le dégagement gazeux. Le départ de gaz carbonique terminé, la solution aqueuse est refroidie puis concentrée sous vide jusqu'à apparition d'un précipité. On essore et lave comme précédemment. On sépare ainsi une nouvelle fraction d'acide (XV) (1,4 g.) de même point de fusion (Deux cristallisations dans l'alcool à 50 o/o conduisent à un produit : azote o/o : Tr. : 18,54, 18,83. — Calc. : 19,71).

La solution aqueuse résiduaire (dont l'essai sur une petite fraction du réactif : acide acétique + solution de chlorure de calcium a révélé qu'elle contenait de l'acide oxalique en faible quantité) est à nouveau concentrée et conduit à une nouvelle séparation d'acide (XV) (0,1 g.). La solution aqueuse restante, par évaporation à sec, abandonne un résidu riche en chlorures ; on le recristallise dans l'eau, il se sépare 0,15 g. d'acide (XV).

En résumé cette technique conduit à 3,05 g. d'acide brut (F. : 280°-285° inst.), soit un rendement de 52 o/o.

Essai II. — On chauffe à l'ébullition à reflux pendant 30 minutes, 20 g. d'ester (XIV) et 200 cm³ de potasse normale. L'opération terminée, la solution aqueuse est refroidie puis additionnée de 60 cm³ d'acide chlorhydrique à 50 o/o (la neutralisation en exige 40). On chauffe 30 minutes à l'ébullition pour que la décarboxylation soit complète. Par refroidissement et, après quelques heures, il se sépare un précipité brun qui est essoré (1 g.). De la solution aqueuse résiduaire précipite une nouvelle fraction ; on concentre jusqu'à 50 cm³ environ pour augmenter la précipitation puis, essore, lave le précipité sur büchner à l'eau jusqu'à absence à peu près totale d'ion Cl⁻ dans l'eau de lavage et sèche (3,4 g.) (ce précipité est recristallisé 3 fois dans l'eau. Sur le produit obtenu : Azote o/o : Tr. : 18,76. — Calc. : 19,71).

De la solution aqueuse résiduaire on sépare par concentration une nouvelle fraction d'acide (XV) (0,35 g.).

En résumé cette technique conduit à 4,7 g. d'acide brut soit un rendement de 40 o/o.

Essai III. — Au cours d'une opération pour laquelle les quantités suivantes de réactifs ont été mises en œuvre :

Ester (XIV)	20 g.
Potasse (0,84 N)	210 cm ³
Acide chlorhydrique (0,92 N)	210 cm ³

on observe au moment de l'acidification par HCl la formation d'un précipité acide qui, après lavage à l'eau (poids 7,8 g.) contient un sel organique de potassium. Ce précipité, après 3 recristallisations (2 fois dans l'eau, 1 fois dans l'alcool à 50 o/o), est traité par 50 cm³ de HCl à 50 o/o à l'ébullition ; par refroidissement et évaporation de la solution acide on obtient 1 g. d'acide brut. Par recristallisation dans l'eau on aboutit à 0,6 g. d'acide (XV) (Azote o/o : Tr. : 18,92. — Calc. : 19,71).

Bien que cette opération ait été conduite dans des conditions expérimentales assez mauvaises nous avons tenu à la signaler car elle a abouti à un produit dont la teneur en azote se rapproche de la théorie.

Essai IV. — *Saponification de l'ester (XIV) par la potasse concentrée* (5 N). — Nous résumons cette opération comme il suit :

Ester (XIV) : 7 g. ; Potasse (5 N) : 25 cm³ ; Ebullition : 20 minutes.

Après refroidissement on ajoute HCl pour neutraliser toute la potasse mise en œuvre. On chauffe à l'ébullition puis évapore la solution aqueuse. On recueille 0,6 g. d'acide (XV) brut.

D'autre part, on caractérise qualitativement la présence d'une quantité importante d'acide oxalique.

TITRIMÉTRIE. — 1° *A la phénolphtaléine* : P. M. trouvé 145 au lieu de 142.

2° *Par méthode électrométrique* : Voir annexe du chapitre II où nous ferons, de plus, quelques remarques sur la position du groupe carboxyle.

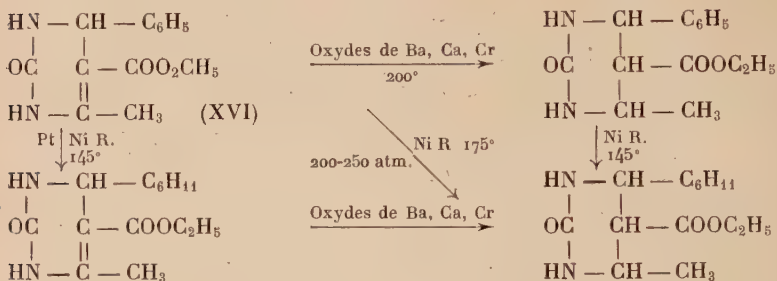
PROPRIÉTÉS PHYSIQUES. — L'acide se présente sous la forme d'un produit blanc, assez soluble dans l'eau et à peu près insoluble dans l'alcool, l'éther et le benzène. F. : 280°-285° (avec déc.) inst. sur Maquenne. Chauffé sur le bloc il fond à température inférieure à son point de fusion instantané.

B. — Céto-2 hexahydropyrimidines.

INTRODUCTION

L'hydrogénation en hexahydropyrimidines de quelques céto-2 tétrahydropyrimidines a donné lieu à des travaux de Biginelli en 1893 (5) puis de Folkers et Johnson (12) (13), en 1933-1934.

Ces derniers auteurs ont étudié en particulier l'hydrogénation, avec des catalyseurs variés de la céto-2 phényl-4 carboxéthyl-5 méthyl-6 tétrahydro-1,2,3,4 pyrimidine (XVI). Nous résumons leurs résultats dans le tableau ci-après :

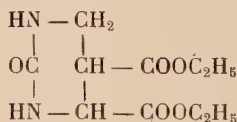


De ce tableau, il résulte que, en présence de nickel Raney, l'hydrogénation du noyau aromatique de (XVI) se fait à 145°, alors que la saturation du noyau pyrimidique n'est obtenue avec un assez bon rendement (70,2 o/o en produit brut) qu'à 175° seulement. Dans ce qui suit nous notons que nous avons réalisé l'hydrogénation du diester (XIV) en présence du même catalyseur dans des conditions un peu plus modérées.

Il n'en reste pas moins que, dans leur ensemble, ces résultats mettent en évidence les difficultés que présente l'hydrogénation de la liaison éthylénique 5-6 du noyau cétopyrimidique.

Etude d'hexahydropyrimidines nouvelles.

Céto-2 dicarboxéthyl-5,6 hexahydropyrimidine (XVII).



PRÉPARATION. — Nous avons étudié l'hydrogénation du diester (XIV) en présence de nickel Raney dans des conditions variées de température et de pression.

Préparation du catalyseur. — On utilise la technique indiquée par Paul (14). Le nickel est conservé dans un flacon complètement rempli d'alcool.

Etude de l'hydrogénation. — L'appareil que nous avons employé est un autoclave du type classique « Prolabo », muni d'un dispositif à secousses.

On introduit dans l'autoclave la solution du diester (XIV) dans l'acétate d'éthyle (le solvant est séché sur chlorure de calcium anhydre

et rectifié, E. : 76°-77°), solution à laquelle on ajoute le catalyseur. L'hydrogénation est ensuite effectuée dans les conditions que nous indiquerons spécialement pour chaque essai.

L'opération terminée, on évacue l'hydrogène en excès et on essore sur verre fritté le liquide contenant le nickel en suspension. On lave le catalyseur par un peu d'acétate d'éthyle, puis on évapore le solvant jusqu'à formation d'un précipité que l'on essore sur büchner.

	Essai I	Essai II	Essai III
Ester XIV	13,5 g.	13,5 g.	24 g.
Acétate d'éthyle	120 cm ³	140 cm ³	270 cm ³
Température	20°	100°-135°	110°-115°
Pression d'hydrogène	80 kg.	130-150 kg.	115-120 kg.
Durée	1 h. 50	2 h. 20	3 h.
Ester XVII obtenu	0	10,6 g.	16,7 g.
Rendement	0	77,9 o/o	69 o/o

Essai I. — L'évaporation complète du solvant conduit au diester initial (F. : 122° inst.; pas de changement par mélange avec l'ester XIV).

Essai III. — Après séparation de l'ester XVII la solution résiduaire conduit par évaporation à sec à un résidu pâteux (4,5 g.) d'où nous n'avons pu, par recristallisation dans l'acétate d'éthyle, extraire de nouvelles quantités de pyrimidine cristallisée.

En conclusion, nous avons réussi à hydrogéner la double liaison carbone-carbone du composé (XIV) dans des conditions plus modérées que celles qu'avaient utilisées Folkers et Johnson pour saturer le composé (XVI).

Analyse élémentaire. — Le produit brut est recristallisé dans l'alcool et séché sous vide sulfurique jusqu'à poids constant.

Anal. : $C_{10}H_{16}O_5N_2 = 244$:

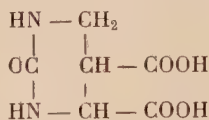
	Calc. o/o	Tr. o/o
Carbone	49,18	49,15 49,22
Hydrogène	6,55	6,46 6,40
Azote	11,47	11,08 11,36

Indice de saponification. I_s . — Tr. : 472, 464. — Calc. : 455.

PROPRIÉTÉS. — Point de fusion : 114°-116° (non corr.) par chauffage lent sur bain de mercure.

A la différence de la tétrahydropyrimidine (XIV), l'hexahydropyrimidine (XVII) : 1° est assez soluble dans l'eau ; 2° ne décolore pas une solution de brome dans l'acide acétique glacial (mais décolore l'eau de brome, cette réaction devant s'interpréter comme une oxydation) ; 3° ne conduit pas à l'acide oxalique lorsqu'on la chauffe avec de la lessive de soude à l'ébullition. Par conséquent, à l'hydrogénation de la double liaison 5-6 correspond une consolidation du noyau pyrimidique. La stabilisation du noyau céto-2 tétrahydropyrimidique-1,2,3,4 par hydrogénation a déjà été signalée par Folkers (12).

Céto-2 dicarboxy-5,6 hexahydropyrimidine (XVIII).



Acide céto-2 hexahydropyrimidine dicarboxylique-5,6.

L'étude de la saponification du diester éthylnique (XIV) nous a montré l'impossibilité qu'il y avait d'obtenir le diacide correspondant par cette méthode. Même à température voisine de 0° il y a décarboxylation spontanée en solution aqueuse avec formation du monoacide. Au contraire la saponification du diester saturé (XVII) conduit au diacide (XVIII) sans qu'il y ait décarboxylation.

PRÉPARATION. — On introduit 12 g. du diester (XVII) dans 125 cm³ de potasse (0,87 N) et on chauffe 1 heure à reflux. Après refroidissement on ajoute 100 cm³ d'acide chlorhydrique (1,21 N) ce qui correspond à un léger excès d'acide. On obtient une solution que l'on chauffe à 80°-90° pour compléter la réaction. On refroidit, puis concentre sous vide jusqu'à apparition d'un précipité. Le précipité est essoré sur plaque de Witt puis on lave à l'eau pour éliminer la plus grande partie des chlorures. On obtient un produit blanc (3,17 g. Rendement en produit brut : 34 o/o).

Purification. — Par recristallisation dans 35 cm³ d'alcool à 50 o/o on recueille 2,35 g. (F. : 255°-258° inst.). Un titrage alcalimétrique ayant mis en évidence la présence d'impuretés on recristallise 1,7 g. du produit ci-dessus dans 12 cm³ d'eau. On recueille un précipité qui, essoré, lavé avec un peu d'eau et séché à l'étuve à 100°-120° (1,4 g. ; F. : 264°-270°) se révèle suffisamment pur par titrimétrie à la phénolphtaléine :

P. M. Tr. : 187. — Calc. C₆H₈O₆N₂ : 188.

Azote o/o : Tr. : 14,89, 14,62. — Calc. : 14,46.

Titrage électrométrique : voir Annexe du chapitre II.

ANNEXE AU CHAPITRE II

INTRODUCTION. — En vue de compléter l'étude physique des différents acides céto-2 tétra- et hexahydropyrimidiques, nous avons déterminé leurs constantes de dissociation et, dans ce but, nous avons construit pour chacun d'eux sa courbe de titrage électrométrique : $pH = f$ (volume NaOH versé). Les valeurs trouvées nous amèneront au cours de cet exposé à des remarques de structure et à des comparaisons avec des acides de constitution voisine.

Nous commencerons notre étude par l'ester cétoparaconique qui est l'élément de base de nos condensations et sur lequel, à notre connaissance, aucune détermination électrométrique n'a encore été faite.

TECHNIQUE OPÉRATOIRE. — *Généralités.* — On effectue les titrages à la température du laboratoire, soit aux environs de 15° , et en solution M/100 (M masse moléculaire du composé considéré). A cette dilution on peut estimer que les coefficients d'activité sont égaux à l'unité à la précision des mesures près ($\pm 0,05$ unité de pH).

Si AH est l'acide considéré, on a en solution aqueuse :



Etant donnée la dilution on peut écrire en faisant intervenir les concentrations $\frac{(A^{-})(H^{+})}{(AH)} = K$, d'où l'on tire :

$$pK = pH - \log \frac{(A^{-})}{(AH)}. \quad (1)$$

Appareil. — On utilise le pH mètre à électrode de verre Carpéni dont la sensibilité atteint $1/20$ d'unité pH . La courbe d'étalonnage est une droite dont la pente est telle que 1 unité $pH = 56$ divisions de l'appareil.

Chaque acide à titrer est dissous dans de l'eau bidistillée. Le titre de la solution de soude utilisée est : 0,0969 N.

ESTER CÉTOPARACONIQUE (I)

Mis en œuvre : 0,1711 g. (masse moléculaire : 172). — Eau : 100 cm^3 .

On tiédit à 30° environ pour hâter la dissolution. Il n'y a pas de précipitation au refroidissement. Sous l'action de la soude l'ester

peut se décomposer en libérant de l'acide oxalique (1) et de l'acrylate d'éthyle. Nous avons perçu au cours du titrage l'odeur de cet ester mais, l'opération terminée, nous n'avons pas décelé la présence de l'acide oxalique par l'emploi du réactif classique (solution de chlorure de calcium + acide acétique). La coupure oxalique a donc porté sur une très faible quantité de l'ester mis en jeu ; elle doit être considérée comme une cause d'erreur négligeable.

Résultat. — La courbe (voir fig.) indique la neutralisation pour un volume de soude versé = 10,38 cm³ (calculé : 10,26 cm³).

Calcul du pK à la demi-neutralisation. — A la demi-neutralisation (5,19 cm³ de soude) le pH indiqué par la courbe est 3,95.

Correction de concentration. — D'après l'équation (1) le terme correctif est $-\log \frac{(A^-)}{(AH)}$.

Dans le calcul ci-après nous faisons intervenir les normalités :

$$\frac{(A^-)}{(AH)} = \frac{N/200 + \varepsilon}{N/200 - \varepsilon},$$

ε = concentration en H⁺ pour amener le pH à 3,95. On a donc :

$$\text{colog} (H^+) = 3,9 \quad \text{d'où} \quad (H^+) = \frac{N}{8\,000}$$

et par conséquent :

$$\frac{(A^-)}{(AH)} = \frac{N/200 + N/8\,000}{N/200 - N/8\,000} = 4,39$$

dont le log est 0,02.

On peut donc écrire :

$$pK = 3,95 \pm 0,1 \quad \text{d'où} \quad K = 11 \times 10^{-5}.$$

Rappelons que la constante d'ionisation de l'acide acétique est : $K = 18 \times 10^{-6}$ (à 25°). Il en résulte que, à concentrations égales, la fonction émol de l'ester cétoparaconique est plus dissociée que le groupe carboxyle de l'acide acétique. Cette forte acidité a été signalée (19) pour d'autres émol cycliques : cyclohexane dione-1,3, acide tétronique (β -cétobutyrolactone) pour lequel la constante de dissociation $K = 17 \times 10^{-5}$.

CÉTO-2 CARBOXÉTHYL-5 CARBOXY-6 TÉTRAHYDRO-1,2,3,4 PYRIMIDINE (XII)

Mis en œuvre : 0,2131 g. (masse mol. 214). Eau : 100 cm³.

La courbe (voir fig.) indique la neutralisation pour 10,1 cm³ de soude (calculé : 10,27 cm³).

La courbe est presque celle de la neutralisation d'un acide minéral fort par une base forte.

Un calcul analogue au précédent, à partir du pH de demi-neutralisation, conduit à $pK = 1,92$. Mais en ce point de la courbe, la correction de concentration est importante ($\epsilon = 0,0030$) et, dans le cas présent, il y a avantage à vérifier le résultat ci-dessus par un calcul analogue aux trois quarts de la neutralisation; la valeur de ϵ est alors moins grande ($\epsilon = 0,00148$). On en déduit $pK = 1,89$. En définitive, on peut écrire :

$$pK = 1,9 \pm 0,15 \quad \text{soit} \quad K = 1,2 \times 10^{-2}.$$

REMARQUE. — L'acide (XII) est par conséquent un acide organique remarquablement fort. A ce sujet nous signalons que la constante de dissociation du maléate monoéthylique est $K = 1,1 \times 10^{-3}$ (25° ; Beilstein), Or son squelette se retrouve dans l'acide XII et nous pensons qu'il faut considérer que l'exaltation de l'acidité de (XII) par rapport à celle du maléate est due au voisinage de l'azote électronégatif.

Des effets semblables se rencontrent dans le domaine des aminoacides $H_2N-R-COOH$. En effet, si l'on considère la molécule d'acide non chargée (et non le « zwitterion ») et si l'on définit sa constante de dissociation K_D par l'égalité :

$$K_D = \frac{(H^+)(H_2N-R-COO^-)}{(H_2N-R-COOH)},$$

comme le fait Edsall (9), on peut établir des tableaux comparatifs entre les pK_D de quelques aminoacides et le pK de l'acide carboxylique auquel ils se rattachent. On a ainsi (à 25°) :

Acide acétique : 4,74	Acide propionique : 4,84	Acide butyrique : 4,83
Glycocolle : 4,30	α -alanine : 4,31	Acide α -amino-
	β -alanine : 4,66	butyrique : 4,44

Ces chiffres conduisent à deux constatations :

— le passage de l'acide non azoté à l'acide amino se marque par un renforcement de la constante ;

— le renforcement est d'autant plus grand que le groupe amino est plus près du groupe carboxyle (cas des α et β -alanines).

CÉTO-2 CARBOXY (6 OU 5) TÉTRAHYDRO-1,2,3,4 PYRIMIDINE (XV)

La valeur du pK de l'acide (XV) que nous donnons dans ce qui suit devra être considérée seulement comme une valeur approchée puisque l'acide n'a pas été obtenu chimiquement pur.

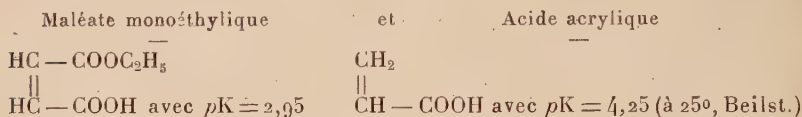
Acide (masse mol. : 142) mis en œuvre : 0,1425 g. (Azote 0/0 de l'échantillon : 18,76 ; calc. : 19,71). — Eau : 100 cm³.

La courbe (voir fig.) indique la neutralisation pour 10,40 cm³ de soude (calc. : 10,35 cm³). Son allure générale montre que l'acide (XV) est moins fort que le précédent (XII).

Le calcul à la demi-neutralisation donne $pK = 3,12$; aux trois quarts de la neutralisation on trouve $pK = 3,10$.

On peut donc écrire : $pK = 3,1 \pm 0,1$ soit $K = 8 \times 10^{-4}$, avec les réserves que nous avons faites précédemment.

REMARQUE. — La différence de structure entre l'acide (XV) ($pK = 3,1$) et l'acide (XII) ($pK = 1,9$) se ramène à la différence entre :

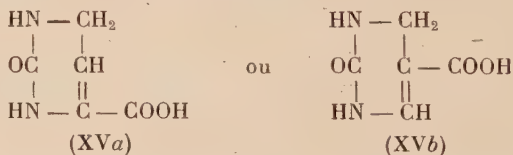


Evaluons les deux différences de pK ci-après :

$$\begin{aligned} (pK(\text{XV}) - pK(\text{XII})) &= 3,1 - 1,9 = 1,2 \\ (pK_{\text{ac. acrylique}} - pK_{\text{maléate}}) &= 4,25 - 2,95 = 1,3. \end{aligned}$$

La différence de pK des acides (XV) et (XII) correspond donc bien à ce que l'on pouvait prévoir à l'avance.

Structure de l'acide (XV). — Le groupe carboxylique peut être fixé en 6 ou en 5 d'où les deux configurations possibles :



1° L'acide acrylique ($pK = 4,25$ à 25°) et l'acide crotonique ($pK = 4,7$; Beilstein) dont les structures se retrouvent dans les squelettes précédents (XVa) et (XVb) ont des acidités nettement plus faibles que celle de l'acide (XV) et ceci nous conduit à admettre pour notre pyrimidine la structure (XVa) comme la plus probable car l'azote y est voisin du carbone porteur du groupe carboxyle.

2° En faveur de la formule (XVa) rappelons également la stabilité relative de l'acide (XII) (stable à l'étuve à 120°, recristallisation possible dans l'eau), acide qui présente un carboxyle en position 6.

Toutefois, faute d'arguments chimiques sûrs, nous ne donnerons pas de conclusion définitive à cette question.

CÉTO-2 DICARBOXY-5,6 HEXAHYDROPYRIMIDINE (XVIII)

Mis en œuvre : 0,1890 (masse moléculaire : 188). Eau : 100 cm³.

La neutralisation de la première acidité n'apparaît pas clairement sur la courbe (voir fig.). Cela est dû au fait que les forces des deux fonctions acides ne sont pas très éloignées.

Résultat. — La courbe indique la neutralisation totale des deux fonctions acides pour un volume de soude versé = 20,71 cm³ (calc. : 20,75 cm³). Soient : K₁ et K₂ les constantes de dissociation. Il est très probable que la constante la plus élevée, soit K₁, correspond au carboxyle fixé sur le carbone 6.

Calcul de pK₁. — Nous avons fait le calcul pour la demi-neutralisation de la première acidité. On obtient :

$$pK_1 = 2,95 \pm 0,1 \quad \text{soit} \quad K_1 = 1,1 \times 10^{-3}.$$

Calcul de pK₂. — On obtient de la même manière :

$$pK_2 = 4,95 \pm 0,1 \quad \text{soit} \quad K_2 = 1,1 \times 10^{-5}.$$

REMARQUE. — En ce qui concerne l'acide succinique, dont nous retrouvons le squelette dans le diacide (XVIII), les tables de Landolt donnent les valeurs ci-après des constantes de dissociation :

$$\begin{aligned} K_1 &= 6,4 \times 10^{-5} \\ K_2 &= 3,33 \times 10^{-6} \text{ (à } 25^\circ). \end{aligned}$$

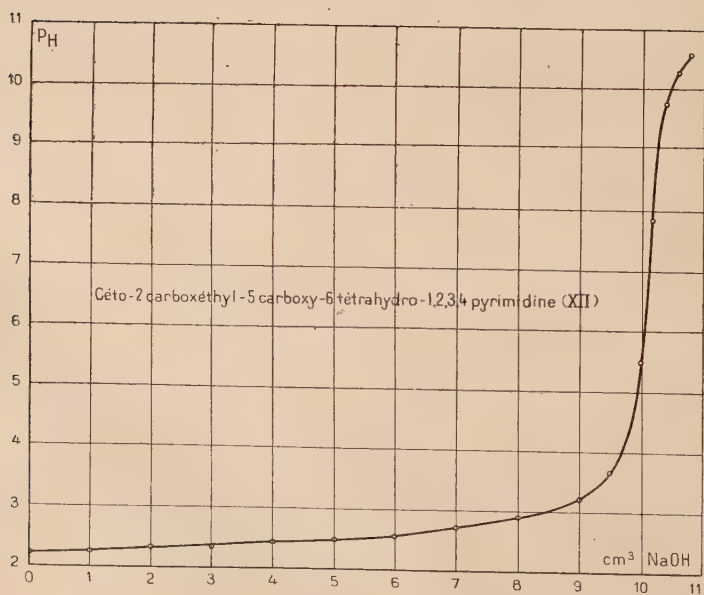
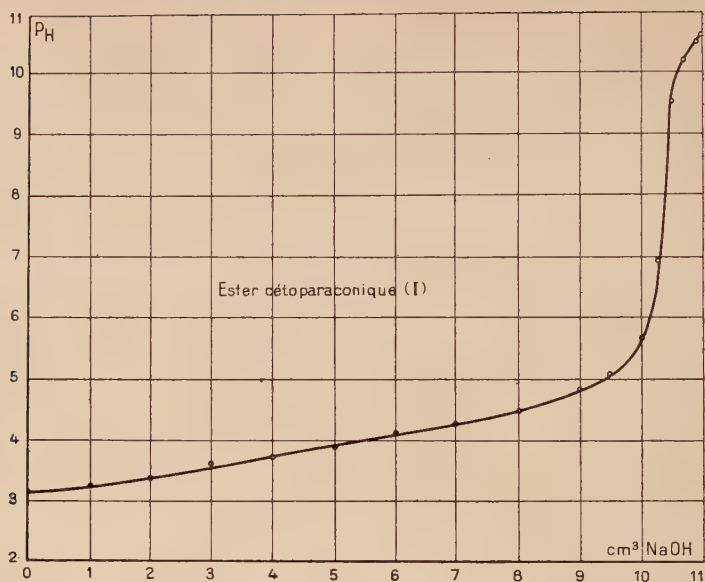
A titre de comparaison, établissons les deux tableaux suivants :

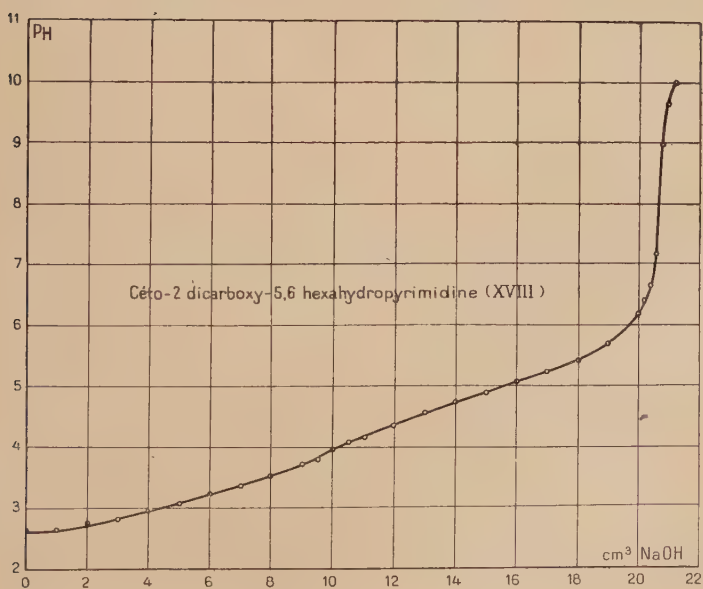
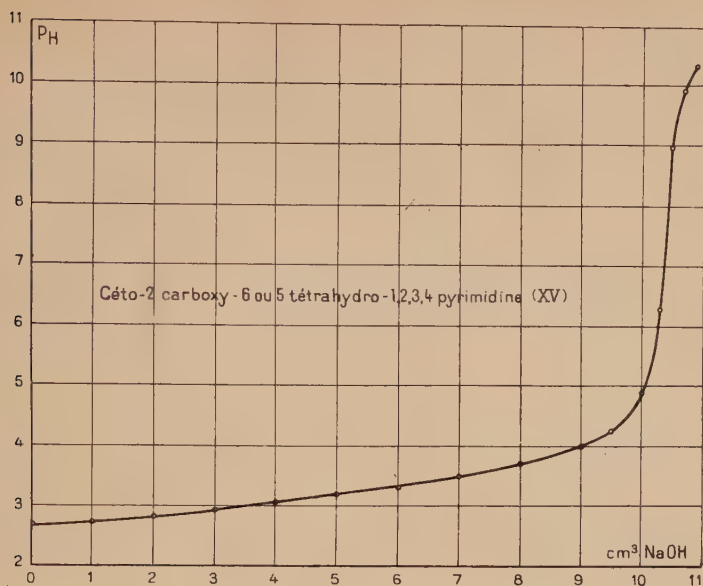
Acide succinique	Acide (XVIII)
$pK_1 = 4,19$; $pK_2 = 5,48$	$pK_1 = 2,95$; $pK_2 = 4,95$.

Évaluons les différences :

$$\begin{aligned} \Delta(pK_1) &= 4,19 - 2,95 = 1,24 \sim 1,2 \\ \Delta(pK_2) &= 5,48 - 4,95 = 0,53 \sim 0,5. \end{aligned}$$

Par rapport à l'acide succinique, le renforcement assez considérable de la première acidité de l'acide (XVIII) (plus de 2 fois le renforcement correspondant de la deuxième) doit être attribué essentiellement au voisinage de l'azote.





CHAPITRE III

ESTER α -CÉTIMINO γ -BUTYROLACTONE β -CARBOXYLIQUE (II)
(ESTER CÉTIMINOPARACONIQUE)

Nous avons décrit au chapitre II les techniques de condensation urée-ester cétoparaconique qui conduisent au composé (II) en même temps qu'à la pyrimidine (III). Nous les rappelons brièvement comme il suit :

A. — Condensation dans un solvant neutre.

B. — Condensation dans l'acide acétique glacial.

C. — Condensation par fusion directe sans intervention d'un solvant.

D. — Action de l'ammoniac sec sur l'ester cétoparaconique fondu.

Les rendements dans tous les cas sont de 5 à 7 o/o en composé (II) fondant à 145°-149°. Par recristallisation dans le dioxane et lavage du produit recristallisé avec un peu d'alcool on obtient un produit jaune pâle. F. : 149°-150° (inst. bloc).

Analyse élémentaire. — Une fusion suivie de trois recristallisations dans l'eau dont une en présence de noir décolorant a conduit à un produit F. : 151° (tube de Thiele) qui, après séchage à 105° a fourni les résultats suivants ($C_7H_9O_4N = 171$) :

	Calc. o/o	Tr. o/o
Carbone	49,12	49,10
Hydrogène . . .	5,26	5,31
Azote	8,20	8,41 8,32
Oxygène	37,42	37,04 36,90
(Détermination spéciale)		

Solubilités. — Le composé (II) est très peu soluble dans l'eau à froid, peu soluble à chaud, également peu soluble dans l'alcool et dans l'éther.

Etude de la structure. — A. — La solution alcoolique de (II) ne modifie pas la coloration d'une solution aqueuse de chlorure ferrique. Le groupe émol de l'ester cétoparaconique a donc disparu.

B. — *HYDROLYSE.* — 1° *Alcaline.* — 2 g. de (II) sont introduits dans 15 cm³ d'une solution de soude à 20 o/o. Après quelques heures de contact on perçoit à froid l'odeur d'ammoniac. On chauffe à reflux pendant 25 minutes ; l'odeur d'ammoniac est très forte au début de l'ébullition. On additionne une partie de cette solution d'acide acétique et d'une solution aqueuse de chlorure de calcium.

Il y a formation d'un abondant précipité; la saponification a donc conduit à l'acide oxalique.

2^o *Acide*. — 5 g. de (II) sont introduits dans 50 cm³ d'acide chlorhydrique à 50 o/o. La solution est chauffée 40 minutes à l'ébullition à reflux (recueilli CO₂ : 600 cm³; calc. : 650 cm³). Après refroidissement la solution aqueuse est soumise à plusieurs évaporations successives en rajoutant de l'eau pour éliminer une partie de l'acide chlorhydrique mis en œuvre, puis amenée à sec. Le résidu est extrait par un mélange à parties égales d'alcool et d'éther. L'insoluble (1,1 g.; calc. : 1.56 g.) est du chlorure d'ammonium. On évapore l'éther de la solution puis la plus grande partie de l'alcool. Une partie de la solution obtenue est additionnée de phénylhydrazine et de quelques gouttes d'acide acétique. On obtient un abondant précipité que l'on essore et recristallise dans l'alcool. F. : 240° (inst. sur bloc). Analyse élémentaire : o/o : C, 62,97; H, 5,07; N, 14,65. Or la phénylhydrazone de la cétobutyrolactone a la composition élémentaire suivante : C₁₀H₁₀O₂N₂ = 190. — o/o : C, 63,15; H, 5,26; N, 14,73.

Elle a été préparée par Kletz et Lapworth (15) en 1915 mais le point de fusion indiqué par ces auteurs est différent (223°-224°).

Dans le but d'identifier avec certitude la phénylhydrazone de la cétobutyrolactone et la phénylhydrazone que nous avons obtenue, nous avons nous-même préparé la cétobutyrolactone (sans l'isoler) et sa phénylhydrazone.

La cétobutyrolactone a été préparée par hydrolyse de l'ester cétoparaconique dans des conditions à peu près semblables à celles qui furent indiquées par G. Fischhof (1) :

Mode opératoire. — 10 g. d'ester cétoparaconique sont introduits dans 150 cm³ d'acide chlorhydrique à 50 o/o et chauffés 40 minutes à reflux (recueilli environ 2 litres de CO₂). Après refroidissement la solution aqueuse est soumise à plusieurs évaporations successives en rajoutant de l'eau pour éliminer une partie de l'acide chlorhydrique. Par évaporation à sec on obtient finalement une masse jaune hygroscopique surmontée d'aiguilles blanches. On reprend par l'alcool chaud un peu de ce résidu. Après refroidissement on additionne de phénylhydrazine, il y a apparition d'un précipité; on additionne de quelques gouttes d'acide acétique; au bout de quelques minutes il y a prise en masse. On essore puis recristallise dans l'alcool.

Produit obtenu : F. : 240° (inst. sur bloc) donc plus élevé que celui indiqué par Kletz. Par mélange avec la phénylhydrazone précédente on ne constate pas d'abaissement du point de fusion.

En conclusion, le produit d'hydrolyse acide du composé (II) est bien la cétobutyrolactone.

C. — FIXATION DU BROME. — (II) décolore l'eau de brome. Ajouté à une solution de brome dans l'acide acétique glacial il diminue dans

des proportions importantes l'intensité de la coloration de la solution.

Ces résultats nous ont semblé suffisants pour identifier avec une assez grande probabilité notre produit de condensation (II) avec l'ester α -cétimino- γ -butyrolactone β -carboxylique.

Signalons pour terminer quelques essais d'ailleurs négatifs entrepris à partir du composé (II).

1° *Essai d'hydrolyse à froid.* — Dans l'espoir d'hydrolyser le composé (II) en ester cétoparaconique on met en suspension 1 g. de (II) dans 10 cm³ d'acide chlorhydrique (21°-22° Bé). Après trois jours de contact le corps solide essoré est la cétimine (II).

2° *Essai d'hydrogénation en présence de nickel Raney.* — La cétimine (II) est mise en suspension dans le dioxane qui en dissout à chaud des quantités appréciables. Nous avons effectué dans des conditions différentes deux essais que nous rapportons ci-après :

	Essai a	Essai b
(II)	15 g	12,5 g.
Dioxane sec	300 cm ³	300 cm ³
Température	60°-70°	110°-120°
Pression d'hydrogène	95-100 kg.	145-155 kg.
Durée de l'opération	6 h. 30	6 heures

Essai a. — L'opération terminée, on essore le nickel. Par évaporation du dioxane il y a formation d'un précipité (F. : 149°-150°; 10,8 g.) qui est le corps de départ.

Essai b. — La même technique conduit à 6,4 g. du corps de départ (II).

CHAPITRE IV

COMPOSÉS D'ADDITION DE QUELQUES β -CÉTOESTERS AVEC DES PRODUITS AZOTÉS A CARACTÈRE BASIQUE (ÉNOLATES)

Nous avons signalé au chapitre premier que dans certaines conditions la fusion de l'urée et de l'ester cétoparaconique (I) conduit à un produit d'addition équimoléculaire que nous considérons comme étant un « énoate d'urée ». Ce résultat nous a amené à étudier quelques combinaisons de l'urée avec d'autres β -cétoesters cycliques ou non. Ces études font l'objet de la première partie de ce chapitre.

Dans la deuxième partie nous étudions quelques composés d'addition de l'ester cétoparaconique, base de nos condensations, avec des amines de différentes classes.

PREMIÈRE PARTIE

Composés d'addition de l'urée avec quelques β -cétoesters.

INTRODUCTION. — Bengen en 1940 (17) et plus récemment Schlenk (18) ont signalé que l'urée pouvait s'unir avec un très grand nombre de composés organiques non cycliques et possédant une chaîne carbonée peu ramifiée et suffisamment longue; le groupement fonctionnel de la molécule associée à l'urée ne joue qu'un rôle secondaire, l'essentiel étant la forme et la grandeur de celle-ci (16).

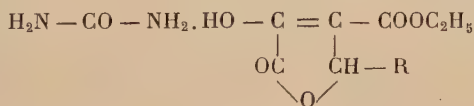
L'étude de la structure cristalline au moyen des rayons X a révélé que la molécule associée était logée à l'intérieur de canaux laissés vides dans le réseau cristallin de l'urée.

Les produits d'inclusion ainsi obtenus ont des compositions non stœchiométriques. Ils sont séparés en leurs éléments constitutifs par traitement avec des solvants qui dissolvent uniquement soit l'urée, soit la molécule associée.

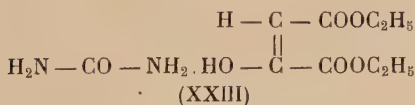
Nos composés sont également séparés, plus ou moins facilement, en leurs éléments sous l'action des solvants organiques. Toutefois dans nos produits : 1° l'urée est unie molécule à molécule au β -cétoester; 2° deux des β -cétoesters utilisés sont cycliques et, par ces deux propriétés, ils s'éloignent des composés d'inclusion de Bengen et Schlenk.

Faute d'une étude plus poussée nous considérons nos produits comme des sels ou énoles peu stables d'urée, l'urée ayant dans ce cas un caractère monobasique.

Nous décrivons dans ce qui suit trois énoles répondant aux deux types suivants :



(XX et XXI)

**A. — Enolate urée-ester cétoparaconique (XX)**(R = H; $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_6\text{N}_2 = 232$).

PRÉPARATION. — 1° *Fusion d'ester cétoparaconique (2 mol.) et d'urée (1 mol.)*. — On mélange intimement au mortier 30 g. d'ester cétoparaconique (2 mol.) et 5,2 g. d'urée (1 mol.). Le mélange est

introduit dans un ballon de Keller à large col à une tubulure, muni d'un agitateur mécanique. Le ballon est plongé dans un bain d'huile que l'on chauffe à 115° de manière à fondre le mélange solide. On ramène la température du bain à 100°-105° et on maintient la fusion pendant 4 heures. L'opération terminée, on dissout le mélange pâteux dans 90 cm³ d'alcool absolu bouillant. Par refroidissement la solution abandonne en quelques heures un précipité (15,45 g.) qu'on lave deux fois avec 500 cm³ d'éther puis recristallise dans l'eau.

On obtient un produit qui est lavé avec un peu d'alcool (10,2 g. Rendement : 25 o/o. F. : 144°-145°).

2° *Opération en solution.* — On dissout, d'une part, 3 g. d'ester cétoparaconique (1 mol.) dans 50 cm³ d'éther et, d'autre part, 1 g. d'urée (1 mol.) dans 2 cm³ d'eau. On mélange les deux solutions par une forte agitation. Il y a formation instantanée d'un abondant précipité. On essore et sèche à 95°. On obtient 3,35 g. d'énolate (XX). F. : 144°-145° (inst.). Rendement : 83,7 o/o. Par recristallisation dans 20 cm³ d'alcool on obtient 2,9 g. de même point de fusion.

Anal. :

	Calc. o/o	Tr. o/o
Carbone	41,38	41,32
Hydrogène	5,17	5,28
Azote	12,07	11,93

Poids moléculaire. — En présence de phénolphthaléine on a trouvé 235 au lieu de 232 calc.

F. : 144°-145° (inst.) sur le bain de mercure (non corr.).

L'énolate est un peu soluble dans l'eau et l'alcool, très peu dans l'éther qui le décompose partiellement. Sa solution alcoolique donne la coloration caractéristique des énols avec une solution aqueuse de chlorure ferrique.

ETUDE DE LA DÉCOMPOSITION

1° *En solution aqueuse.* — On dissout 4 g. d'énolate (XX) (correspondant à l'union de 2,96 g. d'ester cétoparaconique et de 1,04 g. d'urée) dans 130 cm³ d'eau et on extrait la solution par 200 cm³ d'éther. Après séchage et évaporation de l'éther on obtient 2,09 g. d'ester cétoparaconique (F. : ≠ 105°, F. du produit pur : 108°).

Cette décomposition par l'eau peut être considérée comme une dissociation à caractère réversible du fait qu'on peut utiliser précisément l'eau pour recristalliser l'énolate.

2° *En solution acide.* — On met en suspension 2 g. d'énolate (XX) (correspondant à l'union de 1,48 g. d'ester cétoparaconique et de 0,52 g. d'urée) dans 10 cm³ d'eau environ. On ajoute 5 cm³ d'acide

chlorhydrique à 50 o/o et on fait deux extractions à l'éther. L'éther est séché et évaporé à sec. On obtient 1,47 g. d'ester cétoparaconique.

3° *En présence d'éther.* — On traite 2,5 g. d'énolate (XX) (séché à l'étuve à 80°-90°) par 300 cm³ d'éther absolu (séché sur sodium). On agite longuement et on filtre. Par évaporation de l'éther on recueille un extrait cristallisé (0,21 g.) dont le point de fusion est un peu inférieur à 108° qui est le point de fusion de l'ester cétoparaconique.

B. — Enolate urée-ester phénylcétoparaconique (XXI)



L'ester phénylcétoparaconique (XXII) est préparé selon la technique de H. Gault et J. Suprin (20).

PRÉPARATION DE L'ÉNOLATE (XXI). — On dissout, d'une part, 16 g. d'ester (XXII) (F. : 104°) (1 mol.) dans 260 cm³ d'alcool absolu et, d'autre part, 3,88 g. d'urée (1 mol.) dans 150 cm³ d'alcool absolu. On mélange les deux solutions et abandonne quelques heures. Par évaporation de l'alcool on recueille un précipité qui est recristallisé dans l'alcool. On obtient 14 g. d'énolate (XXI) (F. : 131°-132°, inst.).

Azote o/o. — Calculé : 9,09 : Trouvé : 9,01 (Kjeldahl).

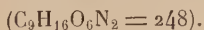
Poids moléculaire : en présence de phénolphtaléine on a trouvé 309,4-310,5 ; calculé : 308.

PROPRIÉTÉS. — 1° F. : 131°-132° (inst. non corr. sur bain de mercure).

2° *Décomposition par l'éther.* — On traite 2 g. d'énolate séché à l'étuve à 80° (correspondant à l'union de 1,6 g. d'ester (XXII) et de 0,4 g. d'urée) par 300 cm³ d'éther absolu. Par évaporation de l'éther on obtient 0,94 g. de l'ester (XXII) (F. : # 104°). Par une nouvelle extraction au moyen de 150 cm³ d'éther on obtient encore 0,28 g. (F. : # 104°).

Il résulte de ces chiffres que la décomposition est plus facile dans ce cas que dans celui de l'énolate (XX).

C. — Enolate urée-ester oxalacétique (XXIII).



On ajoute une solution de 3,2 g. (1 mol.) d'urée dans 90 cm³ d'alcool absolu à 10 g. (1 mol.) d'ester oxalacétique. On obtient un liquide homogène qu'on abandonne quelques heures. Par évapora-

tion de l'alcool à basse température on recueille un précipité (8,9 g.) qu'on recristallise dans l'alcool. On obtient finalement 5,06 g. d'énolate (XXIII) (F. : 104°, inst.).

DÉTERMINATIONS ANALYTIQUES. — 1° *Dosage d'azote* (Kjeldahl). — Calculé : 11,29 ; Trouvé : 11,59.

2° *Essai de titrimétrie*. — Nous n'avons pas réussi à titrer par la potasse l'énolate (XXIII) en solution alcoolique (indicateur : phénolphaléine), le virage de l'indicateur au violet n'étant pas stable.

PROPRIÉTÉS. — 1° F. : 104° (inst. non corr.) sur bain de mercure.

2° *Décomposition par l'éther*. — On traite 2 g. d'énolate (XXIII) sec (correspondant à l'union de 1,52 g. d'ester oxalacétique et de 0,48 g. d'urée) par 300 cm³ d'éther absolu. Par évaporation de l'éther on recueille 1,27 g. d'huile. Le résidu cristallin non dissous (0,71 g.) est extrait une deuxième fois par 200 cm³ d'éther. L'évaporation de l'éther conduit à 0,16 g. d'huile et il reste un résidu cristallin non dissous constitué essentiellement par de l'urée (0,50 g. ; F. : 127°-128° ; non érolique).

Au sein de l'huile extraite à l'éther (1,27 + 0,16 = 1,43 g.) apparaissent des cristaux non identifiés.

D. — Essai de préparation d'un composé ester acétylacétique-urée.

On agite 10 g. d'ester acétylacétique (1 mol.) avec une solution de 4,76 g. d'urée (1 mol.) dans 135 cm³ d'alcool absolu. On abandonne quelques heures puis évapore l'alcool à basse température jusqu'à apparition de cristaux. Ces cristaux sont constitués par de l'urée (F. : 130° inst. ; par mélange avec de l'urée on n'observe pas d'abaissement du point de fusion).

CONCLUSIONS

Les trois énoles que nous avons utilisés pour préparer les énoates (XX), (XXI) et (XXIII) possèdent à la fois le complexe α -cétonique et le complexe β -cétonique, ce qui leur confère un caractère particulièrement acide et explique dans une certaine mesure leur capacité de s'unir à l'urée.

C'est l'énolate (XX) qui est le plus stable des trois vis-à-vis des solvants organiques ; nous rappelons à ce sujet la forte acidité de l'énol correspondant ($K = 11 \times 10^{-5}$).

Enfin l'ester acétylacétique que nous n'avons pu associer à l'urée possède un groupe émol d'acidité très faible.

Le caractère plus ou moins acide de l'émol couplé à l'urée semble donc être un élément essentiel à la formation d'un composé d'addition et ce résultat justifie l'appellation d'« émolates » donnée à nos composés.

DEUXIÈME PARTIE

Composés d'addition de l'ester cétoparaconique avec quelques amines.

Ayant étudié dans la première partie de ce chapitre le produit d'addition de l'ester cétoparaconique (I) avec l'urée base très faible nous étudions dans une deuxième partie les composés obtenus par action de l'ester (I) sur l'ammoniac et quelques amines grasses ou aromatiques. Nous terminerons notre étude par deux essais d'addition de l'ester (I) avec des composés hétérocycliques azotés.

ENOLATE D'AMMONIUM. — On l'obtient par passage de l'ammoniac sec au sein d'une solution d'ester (I) dans le dioxane. Nous l'avons préparé également en agitant une solution aqueuse de carbonate d'ammonium avec une solution d'ester (I) dans l'éther.

Propriétés. — C'est un produit blanc F. $\sim 175^{\circ}$ - 180° (inst. avec déc.). Par action de l'acide chlorhydrique on régénère l'émol (I).

ENOLATE DE DIMÉTHYLAMINE. — On dissout 5 g. d'ester (I) dans 100 cm³ d'éther et on ajoute à la solution ainsi formée 2 à 3 g. de diméthylamine (calculé 1 mol. : 2,6 g.). Il y a formation immédiate d'un beau précipité blanc que l'on sèche sous vide (5,9 g.). F. vers 175° - 180° inst. sur bloc avec déc. N o/o (Kjeldahl); Tr. : 6,53; calc. : 6,45.

ENOLATE DE MONOÉTHYLAMINE. — On dissout 11,4 g. d'ester (I) (1 mol.) dans 200 cm³ d'éther et on ajoute à la solution ainsi formée 3 g. de monoéthylamine (1 mol.). L'émolate précipite instantanément avec échauffement. On essore et sèche sous vide (12,05 g.). Le produit obtenu est recristallisé dans l'alcool absolu. F. vers 175° - 180° inst. sur bloc avec déc. N o/o (Kjeldahl). Calc. : 6,45; Tr. : 6,46.

ENOLATE DE DIÉTHYLAMINE. — On dissout 10 g. d'ester (I) (1 mol.) dans 200 cm³ d'éther et on ajoute à la solution ainsi formée 5 g. de diéthylamine (calculé : 1 mol. : 4,2 g.). Il y a formation immédiate d'un précipité avec un dégagement de chaleur très grand qui porte l'éther au voisinage de l'ébullition. On essore, sèche sous vide (12,4 g.)

et recristallise dans l'alcool absolu. F. vers 160°-165° inst. sur bloc avec déc. N o/o (Kjeldahl). Calc. : 5,71 ; Tr. : 5,92.

Signalons que l'énolate de diéthylamine de l'ester phénylcétoparaconique a été préparé par H. Gault (21).

ENOLATE D'ÉTHANOLAMINE. — On dissout 5 g. d'ester (I) (1 mol.) dans 100 cm³ d'éther et on ajoute à la solution ainsi formée 1,4 g. d'éthanolamine (1 mol.). On agite fortement, il se forme sans échauffement un précipité floconneux qu'on essore et lave avec un peu d'éther (4,5 g.). F. vers 155°-157° inst. sur bloc avec déc. N o/o (Kjeldahl). Calc. : 6,01 ; Tr. : 6,09.

ENOLATE DE MONOMÉTHYLANILINE. — On dissout 5 g. d'ester (I) (1 mol.) dans 100 cm³ d'éther et on ajoute à la solution ainsi formée 3,1 g. de monométhylaniline (1 mol.). La précipitation ne se fait qu'au bout d'une minute environ avec un échauffement à peu près nul (amine de basicité faible). On essore et lave avec un peu d'éther (3,4 g.). F. vers 95°-100° inst. sur bloc. N o/o (Kjeldahl). Calc. : 5,02 ; Tr. : 4,99.

ESSAIS DE PRÉPARATION

1° *D'un énoate de pyridine.* — On dissout 5 g. d'ester (I) (1 mol.) dans 100 cm³ d'éther et on ajoute à la solution ainsi formée 2,3 g. de pyridine (1 mol.). Il n'y a ni échauffement ni formation de précipité. Par évaporation partielle de l'éther on recueille un précipité blanc cristallin (F. : 46°-47° inst.) instable, perdant de la pyridine surtout lorsqu'on le maintient sous vide. Les pourcentages d'azote trouvés (micro Dumas) : 3,14 — 2,36 sont très inférieurs au o/o d'azote calculé : 5,57.

2° *D'un énoate de quinoléine.* — Les observations sont les mêmes que précédemment.

On dissout 5 g. d'ester (I) (1 mol.) dans 100 cm³ d'éther. On ajoute à la solution ainsi formée 3,8 g. de quinoléine (1 mol.). Il n'y a pas d'échauffement ; au bout de quelques minutes apparaît un précipité que l'on essore et lave avec un peu d'éther et d'alcool. F. : 70° inst. Le produit est instable ; il a l'odeur de la quinoléine. Les pourcentages d'azote trouvés (micro Dumas) : 3,61 — 2,98 sont très inférieurs au pourcentage calculé : 4,65.

Action de l'ammoniac sous pression sur l'ester cétoparaconique.

Nous avons tenté cette opération en vue de préparer l'ester cétimino-paraconique avec un rendement plus élevé que celui obtenu sous la pression atmosphérique.

Contrairement à ce que nous pensions ce n'est pas le composé (II) qui se forme dans ces conditions mais un autre composé (XXIV) dont nous décrivons la préparation ci-après.

Par suite du manque d'appareillage nous n'avons pu malheureusement faire qu'un seul essai.

Mode opératoire. — On fait passer de l'ammoniac provenant d'un tube de gaz comprimé dans une éprouvette plongée dans un mélange réfrigérant (neige carbonique-acétone) contenu dans un vase Dewar. On poursuit l'opération jusqu'à ce que l'on ait obtenu 140 cm³ d'ammoniac liquide. On ajoute alors, par petites portions, dans l'ammoniac 15 g. d'ester cétoparaconique sec. L'opération terminée, on introduit l'éprouvette dans un autoclave muni d'un bain d'huile de chauffage que l'on porte à 130° en 1 h. 1/2 (pression d'ammoniac : 60 kg.). On maintient ensuite la température à 130°-140° pendant 1 h. 15 (pression 60-65 kg.). Après refroidissement de l'appareil, on évacue l'ammoniac et on reprend la masse solide par 50 cm³ d'alcool absolu que l'on maintient quelque temps à reflux. On essore le précipité non dissous qu'on lave encore avec un peu d'alcool chaud. On obtient 4,5 g. d'un composé (XXIV) que l'on recristallise dans l'alcool à 75 o/o.

Anal. : Tr. o/o : C, 49,38 — 49,38 ; H, 5,70 — 5,66 ; N, 15,86 — 16,09 (micro Dumas) ; 16,53 — 16,66 (Kjeldahl).

PROPRIÉTÉS. — Le composé (XXIV) se présente sous la forme d'un beau produit cristallisé blanc. F. : 212°-214° inst. (sur bloc non corr.).

— Il est stable à l'étuve à 115°-120°.

— A peu près insoluble dans l'éther, le chloroforme et le benzène.

— Sa solution alcoolique ne modifie pas la coloration d'une solution aqueuse de chlorure ferrique (le groupe émol de l'ester cétoparaconique a donc disparu).

— En suspension dans l'eau il décolore l'eau de brome ; ajouté à une solution de brome dans l'acide acétique il en diminue l'intensité de la coloration.

— Par chauffage avec de la lessive de soude on observe un dégagement d'ammoniac.

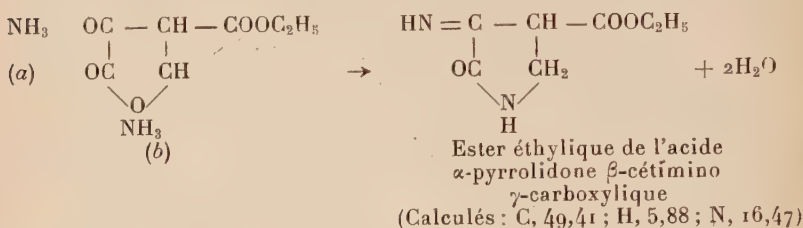
Echec d'un essai d'hydrogénation catalytique. — Un essai d'hydrogénation dans le dioxane en présence de nickel Raney a été conduit dans les conditions expérimentales suivantes :

Mis en œuvre . . .	1,33 g.
Dioxane . . .	100 cm ³
Température . . .	90°-110°
Pression (H ₂) . . .	110-120 kg. Durée de l'opération : 2 h. 15

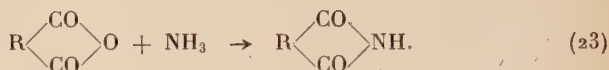
L'opération terminée, on sépare le catalyseur et concentre le dioxane jusqu'à formation des cristaux. On recueille ainsi 0,26 g.

d'un produit identique au produit mis en œuvre. La concentration de la solution dioxanique conduit à un sirop non cristallisable de couleur noire.

Nous n'avons pu poursuivre plus loin notre étude. Toutefois nous pensons que la réaction sous pression de l'ester cétoparaconique avec l'ammoniac peut se faire de la manière schématique indiquée ci-après en conduisant à un ester pyrrolidique :



une molécule d'ammoniac (a) réagissant comme sous la pression ordinaire avec formation du groupe imine, l'action de l'autre molécule (b) étant à rapprocher de la réaction de l'ammoniac sur les anhydrides de diacides (exemple : anhydride succinique) :



BIBLIOGRAPHIE

1. G. FISCHHOF. — *Thèse de Doctorat*, 1947.
2. R. MÜLLER. — *J. prakt. Chem.*, 1897, **56**, 488.
3. H. L. WHEELER. — *Am. Chem. J.*, 1907, **38**, 362.
4. H. K. MITCHELL et J. F. NIC. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1947, **69**, 674.
5. P. BIGINELLI. — *Gazetta chimica Italiana*, 1893 [1], **23**, 360.
6. L. E. HINKEL et D. H. HEY. — *Recueil des Travaux Chim. P.-B.*, 1929, **48**, 1280.
7. K. FOLKERS, H. J. HARWOOD et T. B. JOHNSON. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1932, **54**, 3751.
8. M. POLONOWSKI et D. LIBERMANN. — *Bull. Soc. Chim.*, 1947, 1073.
9. J. T. EDSALL et M. H. BLANCHARD. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1933, **55**, 2337.
10. H. GAULT et R. DURAND. — *C. R.*, 1943, **216**, 848.
11. P. PASCAL. — *Traité de Chimie minérale*, 1932, **5**, 848.
12. K. FOLKERS et T. B. JOHNSON. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1933, **55**, 1140 et 2886.
13. K. FOLKERS et T. B. JOHNSON. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1934, **56**, 1180.

14. R. PAUL. — *Bull. Soc. Chim.*, 1940, 296.
 15. L. KLETZ et A. LAPWORTH. — *J. Chem. Soc. London*, 1915, 107, 1254.
 16. G. ZILBERSTEIN. — *Bull. Soc. Chim.*, 1951, 33 D.
 17. M. F. BENGEL. — Brevet allemand O.Z 12 438, 18 mars 1940.
 18. W. SCHLENK Jr. — *Ann.*, 1949, 565, 204-240 et *Angewandte Chemie*, 1950, 62, nos 13-14, 299.
 19. J. LECOCQ. — *Bull. Soc. Chim.*, 1951, 185.
 20. H. GAULT et J. SUPPRIN. — *C. R.*, 1946, 222, 86.
 21. H. GAULT. — *Bull. Soc. Chim.*, 1906, 35, 1264.
 22. BEILSTEIN. — 22, 169.
 23. V. GRIGNARD. — *Traité de Chimie organique*, X, 149.
-

ÉTUDE DE QUELQUES COMPLEXES DE L'ION FERRIQUE

Par M^{me} J. BADOZ-LAMBLING

INTRODUCTION

Nous nous sommes proposé d'étudier par différentes méthodes instrumentales, la stabilité de quelques complexes du fer ferrique en solution aqueuse et d'en déterminer les formules et les constantes de dissociation.

Nous avons analysé le comportement de certains anions (Cl^- , N_3^- , $\text{C}_2\text{O}_4^{--}$, $\text{CH}_3\text{COCH}=\text{C}-\text{CH}_3$, chlorures, azotures, oxalates, acétylacétonates) à l'égard des ions ferriques.

Nous avons été guidée dans ce choix par l'intérêt qualitatif des complexes que ces anions formaient avec le fer ferrique : une étude quantitative devait fournir des renseignements précieux sur les propriétés des complexes et leur utilisation en chimie analytique. Les propriétés déjà connues de ces ions se prêtaient également à l'emploi de certaines méthodes instrumentales intéressantes.

Il est connu depuis longtemps que les ions Cl^- complexent le fer ferrique⁽¹⁾, plusieurs auteurs ont calculé la constante de dissociation du complexe FeCl^{2+} : il était intéressant de recouper ce résultat par une méthode tout à fait différente afin d'établir avec plus de certitude dans quelle mesure on pouvait négliger la présence des ions FeCl^{2+} dans les solutions diluées de chlorure.

La forte coloration que donnent les ions N_3^- avec les ions ferriques a été signalée comme indicateur de ces derniers ; une étude plus

(1) M. MÖLLER, *J. Phys. Chem.*, 1937, **41**, 1123.

B. V. NEKRASOV et V. V. OVSYANKINA, *J. Gen. Chem. (URSS)*, 1941, **11**, 573-576 et *C. A.*, 1941, **7**, 266⁹.

H. E. BENT et C. L. FRENCH, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1941, **63**, 568.

H. GUITER, *C. R.*, 1948, **226**, 1092.

W. C. BRAY et A. W. HERSHAY, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1934, **56**, 1889.

poussée devait permettre de comparer les propriétés de ces complexes à celles des complexes ferri-thiocyaniques.

La présence d'ions oxaliques retarde beaucoup la précipitation de l'hydroxyde ferrique ce qui indique une grande stabilité des complexes oxaliques : les formules et les propriétés des divers complexes n'étant pas définitivement établies, il nous a paru intéressant de compléter cette étude ^(2 à 8).

L'existence de sels ferriques de l'acétylacétone est connue depuis longtemps. Dès 1898, Urbain et Debiérne ⁽⁹⁾ préparent le corps $(C_5H_7O_2)_3Fe$. Hantzsch et Desch ⁽¹⁰⁾ signalent l'existence en solution dans le toluène des composés FeR_3 , FeR_2Cl et $FeRCl_2$ où R- représente le radical $CH_3COCH=C-CH_3$.



Bruno Emmert et ses collaborateurs ⁽¹¹⁾ et ⁽¹²⁾ préparent à l'état solide les corps FeR_3 , $FeR_2OC_2H_5$, $FeR(OCH_3)_2$. D'autres auteurs signalent l'existence du corps FeR_3 rouge orangé en solution aqueuse mais les valeurs assez divergentes du maximum d'absorption laissent prévoir l'existence de plusieurs composés ⁽¹³⁾ ⁽¹⁴⁾ que nous nous sommes proposés d'identifier.

L'emploi de différentes méthodes instrumentales (mesure de pH, potentiométrie, conductimétrie, polarographie, spectrophotométrie), nous a permis de recouper les résultats et de préciser les différentes propriétés de ces complexes.

GÉNÉRALITÉS

On dit que le cation M forme avec l'anion A un complexe si la réaction $M + nA \rightarrow MA_n$ n'est pas nulle ; une réaction est nulle à ε près si le rapport des concentrations du complexe et du métal $\frac{(MA)}{(M \text{ tot.})}$ est inférieur à ε .

⁽²⁾ F. A. LONG, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1941, 63, 1353-1357.

⁽³⁾ D. BÉZIER, *J. Chim. Phys.*, 1944, 41, 100-112.

⁽⁴⁾ C. SCHAPER, *Z. Phys. Chem.*, 1910, 72, 315.

⁽⁵⁾ DONNA D. THOMS et E. SAINT-CLAIR GANTZ, *Proc. Indiana Acad. Sci.*, 1946, 56, 130-133.

⁽⁶⁾ J. J. LINGANE (Harvard Univ.), *J. Amer. Chem. Soc.*, 1946, 68, 2448-2453.

⁽⁷⁾ V. F. TOROPOVA, *J. Gén. Chem. (URSS)*, 1941, 11, 1211-1214.

⁽⁸⁾ Mv. STACKELBERG, Hv. FREYHOLD, *Z. Electrochem.*, 1940, 46, 120.

⁽⁹⁾ G. URBAIN et A. DEBIERNE, *C. R.*, 1, 129, 303.

⁽¹⁰⁾ HANTZSCH et DESCH, *A. d. Chem.*, 1, 323, 13.

⁽¹¹⁾ B. EMMERT et B. JACOB, *Ber.*, 1934, 67B, 286-189.

⁽¹²⁾ B. EMMERT et W. SEEBODE, *Ber.*, 1938, 71B, 242-245.

⁽¹³⁾ W. WEYL et H. RUDOW, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 1936, 226, 341.

⁽¹⁴⁾ R. F. WITTER, J. SNYDER et Elmer H. STOTZ, *J. Biol. Chem.*, 1948, 176, 493-500.

Si le composé MA_n est entièrement dissocié dans l'eau, une solution contenant un mélange d'ions M et A aura à la fois les propriétés d'une solution contenant M et d'une solution contenant A ; si au contraire le composé MA_n se forme partiellement ou quantitativement, il confère à la solution contenant des ions M et A des propriétés particulières. Il est donc intéressant de connaître le comportement des ions M et A l'un vis-à-vis de l'autre. Ce comportement peut se caractériser par la connaissance des formules des divers complexes et de leur constante de dissociation k_n ou K_n .

Suivant la méthode instrumentale, la détermination de la formule des complexes est plus ou moins aisée ; nous exposerons pour chacune d'elles la manière dont on peut établir la formule des composés en solution. Par contre le calcul des constantes de dissociation se ramène pour presque toutes les méthodes instrumentales (cf. remarque, p. 590) à la résolution d'un système d'équations plus ou moins compliqué. Nous exposerons immédiatement les grandes lignes de cette résolution.

I. — CALCUL DE LA CONSTANCE DE DISSOCIATION K_n ,
DANS LE CAS SIMPLE DE LA FORMATION D'UN SEUL COMPLEXE MA_n .

Soit la réaction :



On peut presque toujours disposer de deux autres équations en effectuant des mélanges connus.

$$\begin{aligned} \text{Concentration totale du métal} &= c_0 = (M) + (MA_n) \\ \text{Concentration totale de A} &= mc_0 = (A) + n(MA_n). \end{aligned}$$

Nous avons un système de trois équations à quatre inconnues : (M) , (A) , (MA_n) , K_n . En principe la détermination d'une des trois concentrations (M) , (A) ou (MA_n) permet de calculer K_n ; les deux autres concentrations s'obtiennent par différence. Cette méthode n'est plus valable si l'une des concentrations très petite est obtenue par différence entre deux concentrations du même ordre de grandeur. Il faut donc déterminer expérimentalement la concentration la plus petite : c'est-à-dire celle de MA_n si la réaction est presque nulle, et celle de M ou A si cette réaction est presque quantitative.

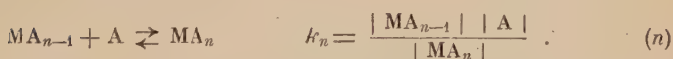
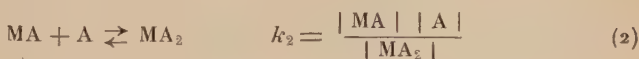
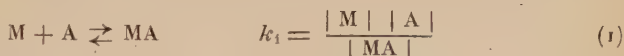
Remarque. — Il est possible de rendre moins quantitative une réaction en diluant la solution ⁽¹⁵⁾. On peut également agir sur le pH pour déplacer les équilibres : si l'anion A se combine à H^+ suivant la

⁽¹⁵⁾ G. CHARLOT et R. GAUGUIN, *Les Méthodes d'analyse des réactions en solution*, 1951, Masson et Cie, p. 40-45.

réaction $A + H^+ \rightleftharpoons HA$, l'addition d'acide déplacera l'équilibre $MA_n \rightleftharpoons M + nA$ vers la droite en favorisant la dissociation. Suivant les cas on aura donc intérêt à se placer en milieu dilué ou concentré, acide ou alcalin.

II. — CALCUL DES CONSTANTES DE DISSOCIATION k_n , DANS LE CAS DE COMPLEXES SUCCESSIFS

Lorsqu'on ajoute l'anion A au cation M, il se produit en général l'ensemble de réactions suivantes :



En plus des équations (1) à (n), nous pouvons disposer des deux équations suivantes :

$$\begin{aligned} \text{Concentration totale du métal} &= c_0 = (M) + MA_n \\ \text{Concentration totale de A} &= mc_0 = (A) + nMA_n. \end{aligned}$$

Nous sommes donc en présence de $n + 2$ équations et de $2n + 2$ inconnues (k_1, k_2, \dots, k_n (MA), $(MA_2) \dots (MA_n)$, (A) et (M)). Il faut donc faire n déterminations pour pouvoir résoudre le système. S'il est possible de trouver n domaines de pH et de concentrations où chacun des complexes existe seul, nous sommes ramenés dans ces différents domaines au cas simple d'un seul complexe. Si au contraire ces domaines se chevauchent il faut résoudre simultanément les $n + 2$ équations en tenant compte de n déterminations expérimentales. Une résolution judicieuse de ce système permet souvent de simplifier les calculs; plusieurs auteurs ont proposé de telles méthodes (Leden ⁽¹⁶⁾, Bjerrum ⁽¹⁷⁾, Fronoëus ⁽¹⁸⁾). Nous exposerons certaines de ces méthodes au moment de leur emploi.

⁽¹⁶⁾ J. LEDEN, *Z. phys. Chem.*, 1941, 188, 160.

⁽¹⁷⁾ J. BJERRUM, *Metal Ammine Formation in Aqueous Solution. Thèse de Doctorat*, Copenhague, 1941.

⁽¹⁸⁾ S. FRONOEUS, *Komplex system, Hos Koppar Lund*, 1948, Carl Bloms Boktryckeri. A. B.

Remarques. — 1° Nous employons les notations suivantes qui sont les plus couramment utilisées :

(x) désigne la concentration de l'ion x .

| x | désigne l'activité de l'ion x .

2° Lorsque nous parlerons d'une façon générale d'un cation M ou d'un anion A, nous ne ferons pas figurer leur charge pour simplifier l'écriture (il en sera de même pour les complexes MA_n).

3° Dans toutes les méthodes citées, la variation de la grandeur mesurée est importante même pour de faibles variations de concentration de l'ion considéré. Il existe d'autres méthodes où une grande variation de concentration n'entraîne qu'une faible variation de la grandeur mesurée : elles sont donc d'un intérêt moindre (cryométrie, ébuliométrie, tonométrie, etc.).

4° Les ions Fe^{3+} forment avec les ions OH^- de l'eau des ions basiques $FeOH^{2+}$, $Fe(OH)_2^-$ et probablement des ions condensés ; il faut tenir compte de ces équilibres dans l'étude de tout complexe ferrique. Ces ions basiques sont d'autant plus gênants que leur formation est lente et par conséquent que les constantes fournies par la littérature ne sont pas des constantes d'équilibre vraies : c'est pourquoi elles varient d'un auteur à l'autre ⁽¹⁹⁾ à ⁽²³⁾. Il en est de même pour la précipitation de l'hydroxyde ferrique ⁽²⁴⁾ à ⁽³⁰⁾.

5° Les ions Fe^{3+} forment avec les anions de certains acides forts (Cl^- , SO_4^{2-}), des complexes. Il faut donc éviter d'utiliser des solutions chlorhydriques ou sulfuriques. L'emploi de solutions perchloriques est préférable à celui de solutions nitriques qui sont oxydantes.

6° Toutes les constantes déterminées par les méthodes précédentes sont valables pour une force ionique I donnée ; nous calculons la constante réelle à force ionique nulle en évaluant les coefficients

d'activités γ_i à l'aide de la formule $\text{Log } \gamma_i = -\frac{0,5\sqrt{I}z_i^2}{1 + B\sqrt{I}}$ de Debye et

Hückel, valable pour des forces ioniques inférieures à 0,2 (conditions dans lesquelles nous nous sommes toujours placée).

⁽¹⁹⁾ C. BERTIN, *Thèse Paris* soutenue en décembre 1950 (à paraître).

⁽²⁰⁾ N. BJERRUM, *Z. phys. Chem.*, 1907, 59, 350.

⁽²¹⁾ W. C. BRAY et A. W. HERSHEY, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1934, 56, 1839.

⁽²²⁾ C. BROSET, *Svensk. Kem. Tid.*, 1941, 53, 434.

⁽²³⁾ P. SOUCHAY, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1948 [1], 2, 143.

⁽²⁴⁾ A. B. JAMB et A. G. JACQUES, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1938, 60, 967.

⁽²⁵⁾ BRITTON, *J. Chem. Soc. London*, 1925, 127, 2156.

⁽²⁶⁾ MÜLLER, *Das Eisen und seine Verbindungen*, Dresden, Leipzig, 1917.

⁽²⁷⁾ K. JELLINGE et H. GORDON, *Z. S. phys. chem.*, 1942, 112, 241.

⁽²⁸⁾ L. W. ELDER jr, *Trans. Amer. Electrochem. Soc.*, 1930, 57, 383.

⁽²⁹⁾ L. W. ELDER, P. A. KRINKROU, C. P. AWSEJEWITSCH, *Z. S. Electr.*, 1933, 30, 890.

⁽³⁰⁾ D. BÉZIER, *Thèse* n° 2967, Masson et Cie, 1945, p. 29.

CHAPITRE PREMIER

ÉTUDE DES COMPLEXES FERRIQUES PAR MESURE DE pH

PRINCIPE ⁽³¹⁾. — En présence d'hydroxyde de fer, l'activité des ions ferriques libres est reliée à celle des ions H^+ par l'intermédiaire du produit de solubilité :

$$|Fe^{3+}| |OH^-|^3 = s \quad (1) \qquad |H^+| |OH^-| = K_{H_2O} \quad (2)$$

$$|Fe^{3+}| = |H^+|^3 \frac{s}{K_{H_2O}^3} \quad (3) \quad \text{et} \quad \log |Fe^{3+}| = Cte - 3 pH \quad (4).$$

Le pH d'une solution ferrique est donc relié d'une façon simple à l'activité des ions Fe^{3+} en présence d'hydroxyde ferrique.

Nous avons appliqué cette méthode à l'étude des complexes oxaliques et acétylacétoniques.

1.1. Complexes oxaliques.

Nous rappelons seulement les résultats obtenus dans un précédent travail ⁽³²⁾, résultats que nous utiliserons par la suite dans l'étude des complexes ferri-acétylacétoniques. Il existe trois complexes ferri-oxaliques ayant pour formules $FeC_2O_4^+$, $Fe(C_2O_4)_2^-$, $Fe(C_2O_4)_3^{3-}$ et dont les constantes globales de dissociation sont respectivement : $K_1 = 10^{-9,4}$, $K_2 = 10^{-16,2}$, $K_3 = 10^{-20,2}$.

1.2. Complexes avec l'acétylacétone.

L'acétylacétone $C_5H_8O_2$ est miscible à l'eau en solution diluée ($< 10^{-1}$ M). Existant sous forme cétonique et deux formes énoliques, il convient de définir pour la réaction $C_2H_8O_2 \rightleftharpoons C_5H_8O_2 + H^+$ un pK apparent que nous avons déterminé expérimentalement : $pK = 9,0$ (cette valeur est en accord avec les expériences de Schwarzenbach et Lutz ⁽³³⁾).

1.2.1. Réalisation expérimentale. — Le pH est déterminé à l'aide d'un potentiopHmètre Jouan à électrode de verre.

⁽³¹⁾ S. LACROIX, *Thèse* n° 206, Masson et Cie, 1948, p. 21.

⁽³²⁾ J. LAMBLING, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1949, **16**, 495.

⁽³³⁾ G. SCHWARZENBACH et K. LUTZ, *Helv. Chim. Acta*, 1940, **23**, 1147-1197.

Solutions utilisées : perchlorate de fer : 0,1016 N
 acidité libre : 0,250 N
 soude : 0,1014 N
 acétylacétone : 0,1024 N titrée par pesée
 et dilution. Le titre est contrôlé par un dosage acidimétrique. Chaque
 essai contenait 10 ml. de fer et x ml. d'acétylacétone ($x = 0, 10, 30,$
 70, 90) qui étaient amenés à 100 ml. avec de l'eau distillée.

1.2.2. Courbes expérimentales. — Sur la figure 1 nous désignons
 les courbes par la valeur du rapport $\frac{\text{Acétylacétone initial}}{\text{Fer initial}}$ soit
 0, 1, 3, 7, 9. Nous observons une coloration rouge dans toutes les
 solutions ferri-acétylacétoniques.

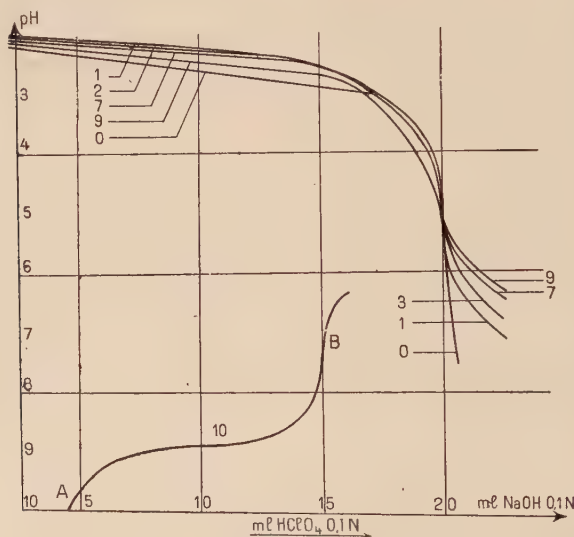


Fig. 1. — Courbes de neutralisation de solutions ferri-acétylacétoniques par la soude. (0) Fer seul; (1) $\frac{\text{Acétylacétone}}{\text{Fer}} = 1$; (2) $\frac{\text{Acétylacétone}}{\text{Fer}} = 2$; (7) $\frac{\text{Acétylacétone}}{\text{Fer}} = 7$; (9) $\frac{\text{Acétylacétone}}{\text{Fer}} = 9$. Chaque courbe correspond à 5 ml de fer ferrique 10^{-1} M.

L'allure des courbes expérimentales ne nous permet pas de trancher entre la formation d'un seul complexe ou du mélange de plusieurs composés mais nous permet d'éliminer l'existence du complexe FeR_4^- et des complexes supérieurs : en effet la réaction :



implique que le palier B'E' se prolonge encore d'un équivalent si la réaction est quantitative ou tout au moins s'allonge vers la droite quand la quantité d'acétylacétone croît; or ceci n'est pas observé.

L'hypothèse d'un complexe FeR_4H dont le pK serait du même ordre de grandeur que celui de l'acétylacétone est possible, mais jusqu'à présent on a toujours constaté qu'un acide complexe est beaucoup plus fort que l'acide simple correspondant. Nous sommes ainsi conduits à penser que le complexe le plus riche en acétylacétone dans les conditions expérimentales est au plus FeR_3 .

Les fins cristaux rouges qui se forment dans la solution dès pH 6 et fondent à 187° (bloc Maquenne) ont pour formule $(\text{FeR}_3)_n$. L'analyse de ce solide est exposée plus loin. Urbain et Debierne ⁽⁹⁾ ont préparé ce même corps en dissolvant de l'hydroxyde ferrique dans de l'acétylacétone (point de fusion 184°). Par des mesures de cryométrie, ils ont montré que $n=1$, c'est-à-dire que la formule du solide est FeR_3 .

Analyse du solide. — Le fer du solide est précipité par de la soude concentrée en excès sous forme d'hydroxyde ferrique : le filtrat contient les ions R^- et les ions OH^- en excès que l'on neutralise par de l'acide titré : la courbe ⁽¹⁰⁾ de la figure 1 $pH=f$ (ml. ClO_4H) présente deux points d'inflexions. Le premier (point A) indique la fin de la neutralisation de la soude, le second (point B) la fin de la neutralisation des ions R^- . Nous dosons ainsi l'acétylacétone présente dans le solide. L'hydroxyde de fer est redissous dans de l'acide chlorhydrique et le fer dosé par le bichromate. Les résultats sont les suivants :

Fer.	15,96 o/o en poids (moyenne de 6 essais)
Acétylacétone. . . .	84,0 o/o en poids (moyenne de 2 essais)

La somme Fer + Acétylacétone = 99,96 o/o du poids du solide, donc celui-ci cristallise sans eau.

Si nous avons à faire au corps FeR_3 nous devons trouver :

Fer.	15,86 o/o	Acétylacétone. . . .	84,14 o/o
--------------	-----------	----------------------	-----------

alors que :

Fer	20,5 o/o	Acétylacétone. . . .	72,8 o/o pour FeR_2OH
---------------	----------	----------------------	---------------------------------------

et

Fer.	12,2 o/o	Acétylacétone. . . .	87,7 o/o pour FeR_4H
--------------	----------	----------------------	--------------------------------------

Le solide que nous avons analysé a donc pour formule $(\text{FeR}_3)_n$. Son point de fusion (187°) est très voisin de celui du corps FeR_3 préparé par Urbain et Debierne ($F=184^\circ$); il s'agit donc bien de ce composé.

L'étude spectrophotométrique (voir p. 623) de ces complexes recoupe et complète ces résultats.

CHAPITRE II

ÉTUDE DES COMPLEXES FERRIQUES PAR POTENTIOMÉTRIE

2.1. Complexe ferri-oxalique.

Ce travail a fait l'objet d'une publication ⁽³²⁾ où nous avons prouvé l'existence d'un composé FeC_2O_4^+ et déterminé la constante :

$$K_1 = \frac{[\text{Fe}^{3+}] [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]}{[\text{FeC}_2\text{O}_4^+]} = 10^{-9,55}.$$

2.2. Complexe ferrichlorhydrique.

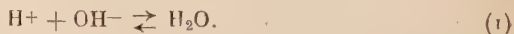
Cette étude a également été publiée ⁽³⁴⁾ ⁽³⁵⁾. Nous avons déterminé la constante $k_1 = \frac{[\text{Fe}^{3+}] [\text{Cl}^-]}{[\text{FeCl}^{2+}]} = 10^{-1,45}$ en bon accord avec les valeurs obtenues par différents auteurs ⁽³⁶⁾ ⁽³⁷⁾ ⁽³⁸⁾.

CHAPITRE III

ÉTUDE DES COMPLEXES FERRIQUES PAR CONDUCTIMÉTRIE

Les variations de conductivité d'une solution d'un cation M à laquelle on ajoute une base forte NaR permettent d'étudier la stabilité du complexe RM.

La neutralisation par la soude d'une solution acide du cation M peut se traduire, avant la formation des ions basiques par la réaction suivante :



⁽³⁴⁾ J. BADOZ-LAMBLING, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1950, 17, 552.

⁽³⁵⁾ J. BADOZ-LAMBLING, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1950, 17, 1197.

⁽³⁶⁾ G. BROSSET, *Svensk Kem. Tid.*, 1941, 53, 434-440.

⁽³⁷⁾ H. OLÉRUP, *Svensk. Kem. Tid.*, 1943, 55, 324-333.

⁽³⁸⁾ E. RABINOVITSCH et W. H. STOCKMAYER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1942, 64, 335.

La neutralisation de cette même solution par la base forte NaR se traduit par les deux réactions suivantes si le cation M forme une série de complexes avec l'anion R⁻ :



Nous pouvons traduire graphiquement ces réactions par les courbes :

$$(\text{H}^+) = f(\text{ml NaOH ajoutée})$$

$$(\text{H}^+) = f(\text{ml NaR ajoutée})$$

Les équations (1) et (2) se traduisent par une même droite IY. L'équation (3) se traduit par une horizontale IX (fig. 2) quand les réactions (2) et (3) se produisent successivement nous obtenons pour la courbe $(\text{H}^+) = f(\text{NaR ajoutée})$ deux segments de droites : soit IA'X', si la réaction (2) précède la (3), soit IXZ si la réaction (3) précède la (2). Si les réactions (2) et (3) se produisent simultanément nous obtenons une courbe intermédiaire IW.

Considérons ce dernier cas : soit A(n_1) et B(n_2) deux points pris respectivement sur les courbes IY et IW et ayant même ordonnée. Au point A nous pouvons dire que les $n_1 \text{ ml}$ de soude ajoutée ont consommé les ions H⁺ de la solution soit :

$$n_1 = \text{H}_A^+ - \text{H}_A^+.$$

Au point B, les $n_2 \text{ ml}$ de NaR ajouté ont consommé les ions H⁺ et les ions M :

$$n_2 = (\text{R ajoutée}) = \text{H}_B^+ - \text{H}_B^+ + \sum_{n=1}^{n=N} n \text{MR}_n$$

comme :

$$\text{H}_A^+ = \text{H}_B^+ \quad n_2 - n_1 = \sum_{n=1}^{n=N} n \text{MR}_n.$$

En se plaçant dans des conditions telles que seul le complexe MR se forme, nous atteignons aisément la quantité de complexe formé $(\text{MR}) = n_2 - n_1$.

Remarque. — La neutralisation par la soude d'une solution acide de cation s'accompagne souvent de la formation d'ions basiques MOH : le raisonnement est toujours le même mais il faut introduire la constante d'acidité du cation :

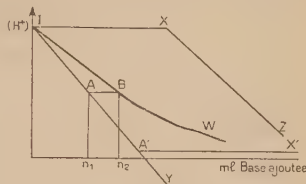


Fig. 2. — Conductimétrie.
Courbes théoriques.

$$K = \frac{|\text{MOH}| |\text{H}^+|}{|\text{M}|}$$

$$n_1 = \text{OH}^- = \Delta \text{H}^+ + (\text{MOH})_A - (\text{MOH})_1$$

$$n_2 = \text{R}^- = \Delta \text{H}^+ + (\text{MOH})_B - (\text{MOH})_1 + \text{MR}$$

$$n_2 - n_1 = \text{MR} + (\text{MOH})_B - (\text{MOH})_A$$

$$\text{M total} = c_0 = \text{M}_A + (\text{MOH})_A$$

$$c_0 = \text{M}_B + (\text{MOH})_B + (\text{MR})_B$$

de plus :

$$\text{M} = \frac{|\text{H}^+| (\text{MOH})}{K} = \alpha (\text{MOH}) \text{ à pH et } 1 \text{ donnés}$$

$$(\text{MOH})_A = \frac{c_0}{1 + \alpha}$$

$$(\text{MOH})_B = \frac{c_0 - \text{MR}}{1 + \alpha}$$

d'où :

$$n_2 - n_1 = (\text{MR}) \frac{\alpha}{1 + \alpha}$$

et :

$$(\text{MR}) = (n_2 - n_1) \frac{1 + \alpha}{\alpha}$$

Expérimentalement nous pouvons atteindre directement l'activité de l'ion H^+ en mesurant le pH. Mais la conductivité d'une solution est aussi fonction de la concentration des ions H^+ . Cette deuxième méthode semble également intéressante si l'on peut appliquer le raisonnement précédent aux courbes $\lambda = f(\text{NaOH})$ et $\lambda = f(\text{NaR})$ où λ est la conductivité de la solution.

Soit K la conductivité des ions ClO_4^- et des ions H^+ initiaux de la solution.

l la conductivité équivalente des ions H^+

k » » » Na^+

p » » » M

q » » » MR

Enfin :

$$c_0 = (\text{M}) \text{ total.}$$

L'équation de la courbe $\lambda_1 = f(ml \text{ NaOH}) = f(n_1)$ est :

$$\lambda_1 = K - l n_1 + k n_1 + p c_0$$

$$\lambda_1 = K - (l - k) n_1 + p c_0.$$

L'équation de la courbe $\lambda_2 = f(ml \text{ NaR}) = f(n_2)$ est :

$$\lambda_2 = K - l(n_2 - \text{MR}) + k n_2 + q \text{MR} + p(c_0 - \text{RM})$$

$$\lambda_2 = K - (l - k) n_2 + \text{MR}(l + q - p) + p c_0$$

pour $\lambda_1 = \lambda_2$:

$$(l - k)(n_2 - n_1) = (\text{MR})(l + q - p);$$

or $p - q = k + \varepsilon$ car la différence de conductivité équivalente de deux ions de valence x et $x - 1$ est voisine de celle d'un ion monovalent, donc :

$$n_2 - n_1 = (\text{MR}) - \frac{\varepsilon}{1 - k} (\text{MR}) \quad (1)$$

or $\frac{\varepsilon}{1 - k} \leq 10$ 0/0 d'après les valeurs de conductivité équivalente de la littérature ⁽³⁹⁾.

Il est donc possible d'utiliser la conductimétrie pour étudier la stabilité du complexe MR puisque $n_2 - n_1 \neq (\text{MR})$.

En résumé on peut, par des mesures de pH ou de conductivité (voir remarque, p. 600) étudier la stabilité d'un complexe MR à condition que NaR soit une base forte ou puisse être considérée comme telle.

Remarque. — Une base peut être considérée comme forte à ε près si la relation suivante se vérifie :

$$\frac{K_a}{H_A^+} \leq \frac{\varepsilon}{1 - \varepsilon}$$

où :

$$K_a = \frac{|R| |H^+|}{|HR|} \quad \text{et} \quad \varepsilon = \frac{|R|}{(HR \text{ total})}$$

H_A^+ est le pH le plus alcalin envisagé.

En effet :

$$(HR) \text{ total} = R + HR = \varepsilon(HR) \text{ total} + (HR)$$

donc :

$$(HR) = (1 - \varepsilon)(HR) \text{ total}$$

$$K_a = \frac{\varepsilon |H_A^+|}{1 - \varepsilon}$$

APPLICATION

Calcul de la constante de dissociation du complexe ferriazothydrique FeN_3^{2+} ⁽⁴⁰⁾.

Il a été montré par spectrophotométrie ⁽³⁵⁾ que seul le composé FeN_3^{2+} existe en milieu acide ($\text{pH} < 3,11$) et pour une valeur du rapport $\frac{HN_3}{\text{Fer}} \leq 10$. Pour appliquer la méthode précédente il faut

⁽³⁹⁾ R. AUDUBERT et M. QUININ, *Electrochimie*, Presses Universitaires, 1942.

⁽⁴⁰⁾ J. B. RICCA, *Gazz. Chim. Ital.*, 1945, 75, 71-77.

d'abord montrer que NaN_3 est une base forte à ε près aux pH considérés ($pH < 2$).

L'acide azothydrique HN_3 a un $pK = 4,7$, donc :

$$\frac{K}{H_A^+} = \frac{10^{-4,7}}{10^{-2}} = 10^{-2,7} = 2 \cdot 10^{-3} = \frac{\varepsilon}{1 - \varepsilon}$$

d'où :

$$\varepsilon \neq 2 \cdot 10^{-3}.$$

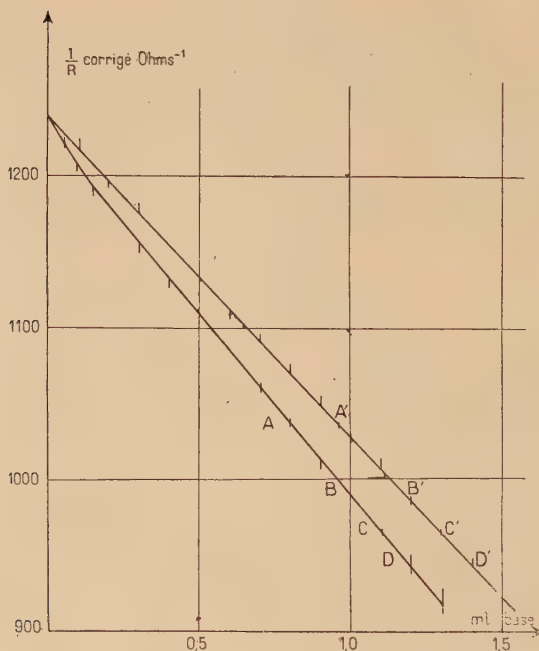


Fig. 3. — Conductimétrie. Courbe ABCD : $\frac{1}{R} = f(\text{NaOH})$;

Courbe A' B' C' D' : $\frac{1}{R} = f(\text{NaR})$.

L'azoture de sodium est donc une base forte à 0,2 o/o près aux pH acides envisagés.

Il faut s'assurer également qu'en deux points conjugués AA' figure 3 la force ionique est restée sensiblement la même :

En A : $I = 0,081$ et $\sqrt{I} = 0,285$.

En A' : $I = 0,077$ et $\sqrt{I} = 0,276$.

Ainsi \sqrt{I} et donc les coefficients d'activité γ_i varient au plus de 3 o/o ; on pourra donc les considérer comme identiques en A et A'.

Réalisation expérimentale. — Chaque essai contient 10 ml. de fer 10^{-1} , et 90 ml. d'eau distillée. Cette solution est neutralisée soit par de la soude, soit par de l'azoture de sodium.

Calcul de la constante apparente.

$$(2) \quad K_{app} = \frac{(Fe^{3+} + FeOH^{2+})(HN_3)}{(FeN_3^{2+}) | H^+ |} \text{ pour } I = 0,80.$$

Des trois équations suivantes, nous pouvons tirer (FeN_3^{2+}) , $(Fe^{3+} + FeOH^{2+})$ et HN_3 ; $| H^+ |$ est donné par le pH :

$$(FeN_3^{2+}) = (n_2 - n_1) \frac{1 + \alpha}{\alpha} \quad (3) \quad \alpha = \frac{| H^+ |}{K_{Fe^{3+}}} 10^{-2,3} < K_{Fe^{3+}} < 10^{-2,7}$$

$$(4) \quad (\text{Fer total}) = c_0 = (Fe^{3+}) + (FeOH^{2+}) + (FeN_3^{2+})$$

$$(5) \quad (HN_3 \text{ total}) = mc_0 = (HN_3) + (FeN_3^{2+}).$$

Les calculs sont résumés dans le tableau suivant :

Point	$n_2 - n_1$	pH	α min.	α moy.	α max.	FeN_3^{2+}	$Fe^{3+} + FeOH^{2+}$	HN_3	K_{app}
AA'	1,6	1,90	2,5	4,5	6,5	$19,6 \times \frac{110}{100}$	$8,4 \times \frac{110}{100}$	9,25	0,31
BB'	1,8	1,95	2,2	3,9	5,6	$2,26 \times \frac{111}{100}$	$7,34 \times \frac{111}{100}$	10,2	0,33
CC'	2,0	2,00	2	3,5	5	$2,57 \times \frac{112}{100}$	$7,42 \times \frac{112}{100}$	10,4	0,30
DD'	2,3	2,05	1,8	3,2	4,5	$3 \times \frac{115}{100}$	$7 \times \frac{115}{100}$	13,8	0,32

Calcul d'erreur. — D'après (2) :

$$\frac{dK}{K} \frac{| H^+ |}{| H^+ |} = \frac{dFeN_3^{2+}}{FeN_3^{2+}} \left(1 + \frac{FeN_3^{2+}}{Fe^{3+} + FeOH^{2+}} + \frac{FeN_3^{2+}}{HN_3} \right)$$

2 d'après l'équation (3) et l'équation (1) :

$$\frac{dFeN_3^{2+}}{FeN_3^{2+}} = \frac{d(n_2 - n_1)}{n_2 - n_1} + \frac{d(1 + \alpha)}{1 + \alpha} - \frac{d\alpha}{\alpha} + \frac{\varepsilon}{l - k}$$

or :

$$\frac{d(1 + \alpha)}{1 + \alpha} - \frac{d\alpha}{\alpha} = d \left(\frac{1}{1 + \alpha} - \frac{1}{\alpha} \right) = \frac{d\alpha}{\alpha} \times \frac{1}{1 + \alpha}$$

$$\frac{d\alpha}{\alpha} = \frac{dH^+}{| H^+ |} + \frac{dK}{K_{Fe^{3+}}} = dpH + dpK \neq dpK = 0,4 \quad \text{car } 2,3 < pK_{Fe} < 2,7$$

enfin :

$$\frac{\varepsilon}{l-k} < 10 \text{ o/o.}$$

De plus la résistance de la solution est mesurée à 0,5 o/o près avec l'appareil Philips utilisé :

$$\frac{dR}{R} = \frac{dn}{n} = 0,5 \text{ o/o} \quad \text{d'où} \quad \frac{d(n_2 - n_1)}{n_2 - n_1} = \frac{2dn_1}{n_2 - n_1} = \frac{1}{100} \frac{n_1}{n_2 - n_1}.$$

Les erreurs pour chaque couple de points sont reportées dans le tableau suivant :

Points	α moy.	$\frac{d\alpha}{(1+\alpha)}$	$\frac{d(n_2 - n_1)}{n_2 - n_1}$	$\left(1 + \frac{\text{FeN}_3^{2+}}{c_0 - \text{FeN}_3^{2+}} + \frac{\text{FeN}_3^{2+}}{\text{HN}_3}\right)$	$\frac{dK \text{H}^+ }{K \text{H}^+ }$
AA'	4,5	8,9 o/o	6,3 o/o	1,5	32,3 o/o
BB'	3,9	10,2 »	6,3 »	1,58	36 »
CC'	3,5	11,4 »	6,5 »	1,69	40 »
DD'	3,2	12,1 »	6,5 »	1,67	41 »

$$\frac{dK}{K} = \frac{dK | \text{H}^+ |}{K | \text{H}^+ |} + dp\text{H} = 34 \text{ à } 43 \text{ o/o.}$$

Remarque. — Si nous avons utilisé les mesures de $p\text{H}$ et non celles de conductimétrie, l'erreur due à l'incertitude du pK de l'acide $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_m^{3+}$ aurait été la même mais il n'y aurait pas eu l'erreur systématique $\frac{\varepsilon}{l-k} = 10 \text{ o/o}$; par contre $\frac{dn}{n} = \frac{d\text{H}^+}{|\text{H}^+|} = dp\text{H} = 2,5 \text{ o/o}$ alors que dans le cas précédent $\frac{dn}{n} = 0,5 \text{ o/o}$. Nous aurions donc obtenu $\frac{dK}{K} = 46 \text{ à } 49 \text{ o/o}$. La détermination conductimétrique est préférable.

Calcul de la constante réelle.

$$\begin{aligned} K_{\text{réelle}} &= K_{\text{app}} \frac{\gamma_{\text{Fe}} \gamma_{\text{N}_3^-}}{\gamma_{\text{FeN}_3^{2+}}} \alpha_m \times K_{\text{acide}} = \frac{|\text{Fe}^{3+}| |\text{N}_3^-|}{|\text{FeN}_3^{2+}|} \\ &= 0,315 \times 10^{-0,44} \times 3,810^{-4,7} \\ &= 10^{-5,14} \times 0,135 \\ K &= (8,7 \pm 3,5) \cdot 10^{-6}. \end{aligned}$$

Par spectrophotométrie ⁽³⁵⁾ nous avons trouvé :

$$K = (5 \pm 1) \cdot 10^{-6}.$$

Les deux domaines d'erreur se chevauchent mais le résultat spectrophotométrique est plus précis.

La conductimétrie fait intervenir tous les ions présents dans la solution, ce qui constitue un grand inconvénient de la méthode. Il n'est pas possible d'opérer en présence d'un excès important d'ions étrangers à la réaction étudiée (solution-tampon, force ionique élevée) : les variations relatives de conductivité due à la réaction deviennent alors négligeables.

La grande mobilité des ions H^+ et OH^- rend également faibles les variations relatives de conductivité provoquées par la réaction étudiée devant celles produites par une réaction secondaire faisant intervenir ces ions (formation d'ions basiques, neutralisation d'acides faibles).

En dehors précisément des réactions faisant intervenir ces deux ions, la conductimétrie n'est utilisable que dans des cas très particuliers pour l'étude des complexes.

CHAPITRE IV

ÉTUDE DES COMPLEXES FERRIQUES PAR POLAROGRAPHIE

4.1. Généralités.

La courbe polarographique $i=f(E)$ permet de caractériser d'une part l'ion métallique qui se décharge par son potentiel de demi-vague, d'autre part la concentration de celui-ci dans la solution par la hauteur de la vague. L'addition d'un ion complexant ce cation déforme la courbe. Nous examinons successivement les trois types de déformation qui peuvent se produire.

Premier type de déformation. — On observe un déplacement du potentiel de demi-vague vers les potentiels plus négatifs, la hauteur de la vague restant pratiquement inchangée.

Ceci s'explique en supposant que le complexe MA_a de l'ion M avec l'anion A se dissocie suffisamment rapidement pour qu'autour de l'électrode les ions M , A et MA_a soient toujours en équilibre; dans ce cas il est facile de relier le potentiel de demi-vague $E_{1/2}$ de la réaction simple $M_0 + ne \rightleftharpoons M_r$, au potentiel de demi-vague $E'_{1/2}$ de cette même réaction quand les deux équilibres supplémentaires suivants existent dans la solution :

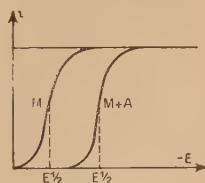
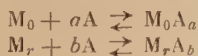


Fig. 4.
Courbes théoriques
de polarographie.

avec :

$$K_{ox} = \frac{|M_0| |A|_a}{|M_0A_a|} \quad \text{et} \quad K_{red} = \frac{|M_r| |A|_b}{|M_rA_b|}$$

Cette relation classique (voir Kolthoff et Lingane ⁽⁴¹⁾) est :

$$E'_{1/2} = E_{1/2} + \frac{RT}{\alpha F} \text{Log} \frac{K_{ox}}{K_{red}} - \frac{a-b}{n} \frac{RT}{\alpha F} \text{Log} (A)$$

α est une constante en général inférieure à 1 et caractérisant la réversibilité de la réaction. Cette relation suppose que seuls les ions M_0M_a et M_rA_b diffusent (la concentration des ions M étant négligeable devant celle des ions M_0A_a).

A est généralement une base faible, sa concentration est liée à celle des ions H^+ par $K = \frac{|A| |H|}{|HA|}$; nous pouvons donc relier $E'_{1/2}$ à la concentration des ions H^+ . En supposant que A est en grand excès nous avons :

$$E'_{1/2} = E_{1/2} + \frac{RT}{\alpha F} \text{Log} \frac{K_{ox}}{K_{red}} - \frac{a-b}{n} \frac{RT}{\alpha F} \text{Log} (A)_{total} + \frac{a-b}{n} \frac{RT}{\alpha F} \text{Log} \left(1 + \frac{H^+}{K} \right).$$

Donc $E'_{1/2}$ se déplacera vers les potentiels plus négatifs si le pH ou la concentration totale de A augmente.

L'étude du déplacement de $E'_{1/2}$ en fonction du pH et de la concentration de A_{total} permet donc d'atteindre $(a-b)$ et le rapport $\frac{K_{ox}}{K_{red}}$ si α est connu; c'est la méthode classique d'étude des complexes par polarographie (voir remarque 1, p. 604).

Deuxième type de déformation. — On observe l'apparition d'une seconde vague, tandis que la hauteur de la première diminue. Le $E'_{1/2}$ de la deuxième vague peut soit varier avec la concentration de A ajouté soit rester constant. Il faut admettre dans ce dernier cas que le complexe n'a pas le temps de se dissocier à l'électrode pour fournir les ions M_0 manquant; dans ces conditions, il n'y a plus équilibre à l'électrode, entre les ions M_0 , A et M_0A_a . Les ions M_0 et M_0A_a se comportent comme deux substances indépendantes dont les $E_{1/2}$ ne sont plus reliés.

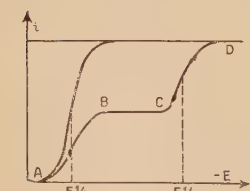


Fig. 5.
Courbes théoriques
de polarographie.

Dans ce cas $i_1 = k_1 |M_0|$ et $i_2 = k_2 |M_0A_a|$; k_1 et k_2 sont déterminés en traçant les courbes correspondant à des solutions contenant M_0 seul ou bien M_0A_a seul.

⁽⁴¹⁾ I. M. KOLTHOFF et J. J. LINGANE, *Polarography*, 1941. Interscience Publishers, New-York, London.

La hauteur du palier BC permet de suivre la concentration de M_0 et donc de calculer la constante $K = \frac{|M_0| |A|^a}{|M_0A_a|}$ (cf. p. 588). Il est inutile de tracer tout le réseau de courbes $i = f(E)$ pour différentes concentrations de A, il suffit, pour un potentiel donné (entre B et C) de tracer $i = f(A)$, c'est-à-dire de faire une ampérométrie.

Si le cation M_0 forme avec A une série d'ions complexes non en équilibre, on peut obtenir une vague pour chaque complexe si les $E_{1/2}$ correspondant à chaque complexe sont assez différents. Nous verrons plus loin dans quelles conditions le $E_{1/2}$ du complexe peut se déplacer avec le pH ou avec la concentration de A.

Troisième type de déformation. — En fait, les courbes offrent le même aspect que précédemment, mais alors que le rapport $\frac{i_1}{i_2}$ pour une solution donnée, restait constant en fonction du temps de goutte, dans le cas présent ce rapport varie. Ce cas se présente quand les ions M_0A_a se dissocient trop lentement pour être en équilibre avec les ions M_0 et A (1^{er} cas) et trop rapidement pour ne pas libérer à l'électrode une partie de leurs ions M_0 .

Le courant de palier BC peut être considéré comme la somme de deux courants i_1 et i_1' . i_1 provient de la réduction des ions M_0 qui arrivent par diffusion du cœur de la solution, i_1' provient de la réduction des ions M_0 obtenus par la dissociation de M_0A_a .

Considérons la réaction :



la vitesse d'apparition de $M_0 = \frac{dM_0}{dt}$ est égale, en première approximation, à $k_1(M_0A_a)$; si nous supposons que la vitesse de diffusion de M_0A_a est grande par rapport à sa vitesse de dissociation, la concentration de M_0A_a est la même au voisinage de l'électrode qu'au cœur de la solution.

Or $\frac{dM_0}{dt}$ est proportionnel au courant i_1' , donc :

$$i = i_1 + i_1' = l(M_0) + k(M_0A_a)$$

l et k étant des constantes.

$i_1' = k(M_0A_a)$ a été appelé « vague cinétique ». Wiesner et ses collaborateurs ⁽⁴²⁾ ont montré que la hauteur de cette vague est indépen-

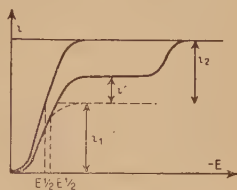


Fig. 6.
Courbes théoriques
de polarographie.

⁽⁴²⁾ B. WIESNER, *Z. Elek. Chem.*, 1943, 49, 164.

dante de la hauteur de chute du mercure, donc du temps de goutte (voir p. 615).

L'interprétation et les renseignements que l'on pourra tirer d'une étude polarographique dépendront du type de courbes obtenues, c'est-à-dire de la cinétique de la réaction :



4.1.1. Remarques générales. — I. — Le potentiel de demi-vague d'une courbe polarographique $E_{1/2}$ permet, nous l'avons dit, de caractériser l'élément qui se décharge. L'équation théorique étant $E = E_{1/2} + \frac{RT}{\alpha F} \log \frac{i_d - i}{i}$, $E_{1/2}$ est le potentiel correspondant au courant $i = \frac{i_d}{2}$. D'après cette équation $E_{1/2}$ correspond également au point d'inflexion de la courbe ; on peut donc soit déterminer graphiquement ce point d'inflexion, soit déterminer le potentiel correspondant à $i = \frac{i_d}{2}$: cette dernière méthode n'est possible que si les deux paliers (celui qui précède et celui qui suit la décharge) sont parallèles ; de plus ceci n'est valable que pour la décharge d'ions non condensés. Enfin dans certains cas le point d'inflexion ne coïncide pas avec le point $i = \frac{i_d}{2}$, la courbe expérimentale ne correspond donc pas à l'équation théorique et le $E_{1/2}$ perd sa signification. En particulier la présence d'une vague cinétique déforme la courbe et déplace ce potentiel vers les valeurs plus négatives. Rappelons que le potentiel de l'électrode à goutte varie en fonction du temps pendant la croissance de la goutte et que le potentiel moyen que nous utilisons est sûrement décalé par rapport au potentiel vrai. Tout ceci nous montre qu'il ne faut pas espérer tirer des valeurs de $E_{1/2}$ et de son déplacement des renseignements très précis ni très sûrs.

II. — L'électrode à gouttes de mercure permet d'avoir des courbes parfaitement reproductibles tandis que la micro-électrode de platine fournit des courbes décalées les unes par rapport aux autres. C'est pourquoi nous avons choisi l'électrode à goutte de mercure bien qu'elle présente l'inconvénient de limiter le domaine de potentiel explorable : en effet la figure suivante 7 représente la courbe polarographique théorique du fer ferrique (1) en milieu acide. Le $E_{1/2}$ est voisin de + 550 mv par rapport à l'électrode au calomel saturée de chlorure de potassium. La courbe 2 représente la courbe expérimentale obtenue en électrolysant une solution d'acide perchlorique dans du chlorure de potassium en solution normale. La partie AB de la courbe indique qu'à partir d'un potentiel voisin de + 300 mv par rapport à l'électrode au calomel, le mercure s'oxyde. Ce potentiel varie peu avec le pH en se déplaçant vers les potentiels négatifs

quand celui-ci augmente. On ne peut donc obtenir la partie de la courbe du fer ferrique située avant + 300 mv. La méthode polarographique ne permet d'étudier que les complexes du fer (III) qui déforment la courbe à partir de potentiels plus petits que + 300 mv ou négatifs.

III. — Il est classique en polarographie de prendre comme origine des potentiels celui de l'électrode au calomel saturée de chlorure de potassium et de porter les potentiels négatifs à droite de l'origine.

IV. — Le fer ferrique se réduit en fer ferreux qui peut donner également des complexes avec l'anion A. Il faut donc tenir compte dans l'interprétation des courbes simultanément de la stabilité des complexes ferriques et ferreux : ceci complique le problème.

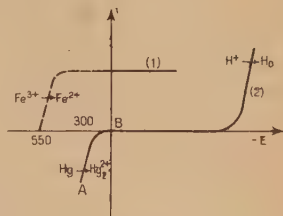


Fig. 7. — Courbe (1) réduction de Fe^{3+} ; Courbe (2) oxydation de Hg et réduction de H^+ .

4.2. Application à l'étude des complexes ferriques de l'acétylacétone.

4.2.1. Réalisation expérimentale. — Un pont d'agar-agar au nitrate de potassium et un second au chlorure de potassium relie la solution où plonge l'électrode à gouttes à l'électrode au calomel saturée de chlorure de potassium. Les deux électrodes sont reliées aux bornes du potentiomètre; un galvanomètre est mis dans le circuit. La différence de potentiel E entre l'électrode à gouttes et la seconde électrode au calomel est mesurée par méthode d'opposition avec un deuxième potentiomètre (étalonné sur un élément Weston).

Appareils : Galvanomètre Sefram.

Sensibilité $5 \cdot 10^{-9}$ Amp.

Amortissement : 20 sec. de période.

Potentiomètre Jouan, permettant de faire varier le potentiel entre 0V et 3V de 10 mv en 10 mv.

Potentiophmètre Jouan permettant de mesurer une différence de potentiel à 2 mv près.

Solutions :

Perchlorate ferrique : $5,260 \cdot 10^{-3}$ N.

Acidité libre : 0,080 N.

Perchlorate de sodium moléculaire.

Acétylacétone : 0,1750 N.

Préparation d'un essai. — 10 ml de fer $5 \cdot 10^{-3}$ M, 10 ml de perchlorate de sodium moléculaire, 20 ml d'acétylacétone 0,1750 N,

x ml de soude ou d'acide sont amenés à 100 ml avec de l'eau distillée. La solution est versée dans une cellule spéciale permettant un barbotage aisé de l'azote. Cet azote est débarrassé des traces d'oxygène par barbotage dans une solution de sulfate de vanadyle préalablement réduit sur amalgame de zinc ⁽⁴³⁾. Un courant d'azote traverse la solution durant 1/2 à 3/4 d'heure avant toute mesure.

Mesure du potentiel. — Pour de faibles courants le potentiel de la goutte de mercure varie peu avec sa croissance, mais lorsque le courant augmente on ne peut équilibrer le potentiomètre qu'à un moment précis de la croissance de la goutte; suivant l'instant choisi le potentiel peut varier de 10 à 15 mv. Nous donnons le potentiel moyen dans nos résultats, c'est-à-dire le potentiel pris à peu près au moment où la goutte est à la moitié de sa croissance. Il n'est cependant pas prouvé que ce soit ce potentiel qui corresponde au courant moyen fourni par le galvanomètre très amorti.

4.2.2. Description du réseau de courbes $i=f(E)$ (fig. 8 et 9). — Chaque courbe correspond à une solution contenant la même concentration de Fe (III) d'acétylacétone, de perchlorate de sodium, le pH étant ajusté à des valeurs différentes par addition de soude ou d'acide perchlorique.

Le courant résiduel n'a pas été retranché (il semble très probable qu'il ne soit pas le même en présence et en l'absence de substance réductible).

Nous classons les courbes obtenues en deux groupes :

- a) Courbes normales.
- b) Courbes à maximum.

a) COURBES NORMALES $i=f(E)$ (fig. 8). — Le numéro des courbes correspond à leur pH.

Courbe 1,65. Nous observons une partie croissante AB, puis un palier légèrement incliné BC, une seconde partie à croissance rapide CD, un deuxième palier DE, enfin une dernière partie à croissance rapide EF.

Les courbes 1,82, 2,00, 2,15, 2,65 ont la même allure mais la hauteur du palier diminue quand le pH croît pour disparaître complètement sur la courbe 2,85.

Entre pH 2,85 et 3,95 les courbes possèdent des maxima (voir fig. 9). La courbe 3,95 se trouve très décalée sur la droite par rapport aux précédentes. Nous observons une croissance rapide $\gamma\delta$, un palier assez incliné $\delta\epsilon$, de nouveau une croissance rapide $\epsilon\theta$, un dernier palier $\theta\eta$ se confondant avec le palier DE des courbes précédentes, enfin une croissance rapide $\eta\lambda$. Les courbes suivantes ont

⁽⁴³⁾ L. MEITES et T. MEITES, *Anal. Chem.*, 1948, 20, 984.

même allure, le palier $\delta\epsilon$ s'abaisse quand le pH augmente et finit par disparaître de sorte que l'on observe une forme de courbe polarographique classique pour les courbes 7,30 à 8,90 (voir p. 607); les parties EF et $\eta\lambda$ se déplacent vers la droite quand le pH croît.

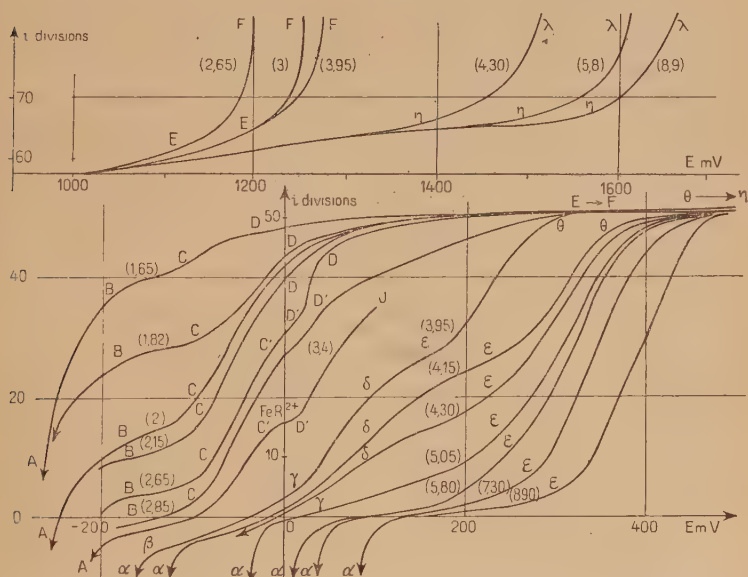


Fig. 8. — Courbes polarographiques normales. Solutions ferri-acétylacétoniques à différents pH (1,65 à 8,90). $\text{Fe}^{3+} = 5,10^{-4} \text{ M}$; Acétylacétone $= 3,5 \cdot 10^{-2} \text{ M}$.

b) **COURBES A MAXIMUM** (fig. 9). — Ces courbes ressemblent, pour les potentiels positifs et légèrement négatifs, aux courbes précédentes, puis brusquement le courant augmente d'une façon considérable à partir du point J et devient de moins en moins stable; il décroît en se stabilisant pour se confondre avec le palier DE- $\theta\eta$ des courbes normales et donner la partie croissante $\eta\lambda$. Le maximum le plus accentué a lieu pour $\text{pH} = 3,45$; il va en diminuant jusqu'à $\text{pH} 2,85$ d'une part et 3,95 d'autre part pH où l'on retrouve les courbes normales. Ces maxima sont fréquents en polarographie; on peut les faire disparaître en ajoutant de la gélatine ou des substances tensio-actives; la hauteur des paliers change alors et il devient plus délicat d'interpréter les courbes obtenues en présence de gélatine en attribuant aux seuls phénomènes chimiques (formation de complexes) la déformation des courbes $i = f(E)$. Nous n'avons donc pas essayé de faire disparaître ces maxima; nous nous sommes bornée à placer les parties IJ de celles-ci dans le réseau normal (fig. 9).

Nous n'avons tamponné aucune de nos solutions, car l'introduction d'une substance-tampon peut parfois compliquer le phénomène chimique : l'anion du tampon donne généralement avec les ions Fe^{2+} et Fe^{3+} des complexes susceptibles de déformer les courbes.

Remarque. — Nous nous sommes assurée que la présence des maxima ne pouvait être due à une instabilité du pH autour de l'électrode ; nous avons réalisé deux essais à des pH très voisins 3,50 et 3,55 l'un sans tampon, l'autre avec un tampon tartrique ; les deux courbes ont présenté un maximum, l'addition de substances-tampon ne supprime donc pas les maxima mais risque, comme nous l'avons vu, de compliquer les phénomènes chimiques.

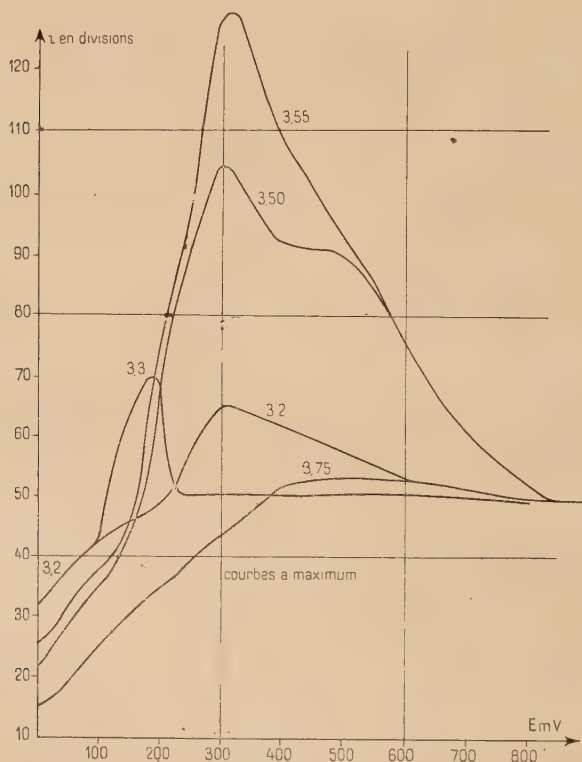


Fig. 9. — Courbes polarographiques à maximum. $\text{Fe}^{3+} = 5 \cdot 10^{-4}$ M ;
Acétylacétone = $3,5 \cdot 10^{-2}$ M ; pH = 3,2 à 3,75.

4.2.3. Interprétation du réseau de courbes $i = f(E)$ tracées à différents pH. — 4.2.3.1. *Etude des paliers.* — Voici l'interprétation que nous proposons ; nous la justifierons par la suite.

Le palier BC des courbes 1,65 à 2,85 (fig. 9) correspond à la vague « cinétique » due à la dissociation partielle du complexe FeR^{2+} légèrement augmentée peut-être de la vague de réduction des ions Fe^{3+} . Nous avons vu que dans ce cas (voir p. 603) le courant i est de la forme $i = k_1(\text{FeR}^{2+}) + l_1(\text{Fe}^{3+})$; or, la concentration des ions Fe^{3+} diminue quand le $p\text{H}$ croît; d'autre part k_1 est de la forme $A [\text{H}^+]$ (voir p. 615) et (FeR^{2+}) de la forme $\text{Cte} \times \frac{\text{Fe}^{3+}}{[\text{H}^+]}$. Le terme $k_1(\text{FeR}^{2+})$ décroît donc également quand le $p\text{H}$ augmente, aussi la hauteur du palier BC diminue-t-elle de $p\text{H}$ 1,65 à $p\text{H}$ 2,85.

La partie CD des courbes 2,65 et 2,85 semble se diviser en deux (C'D') par l'amorce d'un petit palier que l'on peut attribuer au complexe FeR^{2+} . Sur ce palier le courant i sera de la forme $i = l_2(\text{FeR}^{2+})$ s'il n'y a pas de vague cinétique due au complexe suivant (2^e type de déformation, voir p. 602) ou de la forme $i = l_2(\text{FeR}^{2+}) + k_2(\text{FeR}_2^+)$ si le complexe FeR_2^+ se dissocie partiellement en FeR^{2+} et R^- avant de se décharger (3^e type de déformation, voir p. 603). Ce complexe FeR_2^+ ne se décharge qu'à des potentiels plus négatifs pour donner le palier DE. Comme précédemment sur ce palier le courant i est soit de la forme $i = l_3(\text{FeR}_2^+)$ (2^e type de déformation), soit de la forme $i = l_3(\text{FeR}_2^+) + k_3(\text{FeR}_3)$ (3^e type de déformation). Nous verrons plus loin comment on peut distinguer ces deux types (p. 616).

Sur la courbe 3,95 la partie BCD des courbes précédentes est devenue un palier $\beta\gamma$ correspondant probablement au courant résiduel, les ions Fe^{3+} et FeR^{2+} n'existent plus en solution. Le palier DE correspondant à la décharge de l'ion FeR_2^+ et à la dissociation possible de FeR_3 est abaissé en $\delta\epsilon$. La hauteur de ce palier décroît avec le $p\text{H}$ comme précédemment pour disparaître complètement sur les dernières courbes.

Celles-ci correspondent uniquement à la réduction du complexe FeR_3 . La vague de ce complexe se trouve en $\epsilon\theta$ et son palier de décharge en $\theta\eta$.

Enfin la partie ascendante terminale EF ou $\eta\lambda$ correspond à la réduction des ions H^+ , réduction qui se produit à des potentiels de plus en plus négatifs au fur et à mesure que le $p\text{H}$ augmente.

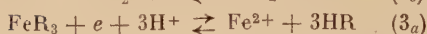
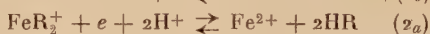
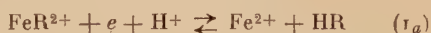
Remarque. — Les paliers DE et $\theta\eta$ se confondent à partir de -500 mv; ceci permet d'affirmer qu'en première approximation le coefficient de proportionnalité entre le courant et la concentration du corps qui se décharge est le même qu'il s'agisse des ions Fe^{3+} , FeR^{2+} , FeR_2^+ , FeR_3 . De plus le courant résiduel, s'il existe, doit être du même ordre de grandeur dans tous les cas.

4.2.3.2. *Etude du déplacement du potentiel de demi-vague $E_{1/2}$.*
— Etant donné la difficulté qu'il y a à déterminer dans de nombreux

cas la position du $E_{1/2}$ (voir p. 604), nous avons vu qu'il faut être très prudents sur les conclusions que l'on peut tirer de ce déplacement de potentiel en fonction du pH .

Ces restrictions étant faites, la théorie classique permet de calculer les variations du $E_{1/2}$ avec le pH pour les différents types de réactions se produisant à l'électrode. Sachant par l'étude spectrophotométrique (voir p. 623) que nous pouvons avoir en solution les ions Fe^{3+} , FeR^{2+} , FeR_2^+ , FeR_3 , nous envisageons à l'électrode les différentes réactions de réduction. A la première réaction $Fe^{3+} + e \rightleftharpoons Fe^{2+}$ correspond un $E_{1/2}$ situé en dehors du domaine de potentiel accessible.

Soient les réactions :



Nous admettons que les ions Fe^{2+} ne donnent pas d'ions basiques et ne forment pas de complexes plus riches en R^- que le complexe ferrique correspondant.

Nous voyons que les réactions 1_b , 2_c , 3_d ne font pas intervenir les ions H^+ ; le $E_{1/2}$ correspondant à de telles réactions ne doit pas varier avec le pH . Par contre toutes les autres réactions font intervenir les ions H^+ et nous pouvons calculer les variations du $E_{1/2}$ en fonction du pH pour chacune d'elles. Ce calcul n'a de sens que si la vitesse des réactions ci-dessus est grande, c'est-à-dire que s'il y a équilibre autour de l'électrode entre les ions entrant en jeu; il faut évidemment que les réactions d'oxydo-réduction soient réversibles, nous aurons alors le premier type de déformation (voir p. 601).

Pour la réaction 1_a , le potentiel E de l'électrode est fourni par l'équation :

$$E = E_0 + \frac{RT}{\alpha F} \log \frac{|FeR^{2+}| |H^+|}{|Fe^{2+}| |HR|}.$$

Comme l'acétylacétone est en grand excès et que jusqu'à pH 8 sa dissociation en R^- et H^+ est négligeable, nous pouvons écrire que $|HR| = C^{te}$.

Nous aboutissons alors à l'équation classique ⁽⁴¹⁾ :

$$E = E_{1,2} + \frac{RT}{\alpha F} \log \frac{i_d - i}{i}$$

pour $i = \frac{i_d}{2}$:

$$E = E_{1/2}$$

donc :

$$E_{1/2} = E'_{10} - \frac{RT}{\alpha F} pH \text{ pour la réaction } 1_a$$

et :

$$E_{1/2} = E'_{20} - \frac{2RT}{\alpha F} pH \quad \text{»} \quad \text{»} \quad 2_a$$

$$E_{1/2} = E'_{20} - \frac{RT}{\alpha F} pH \quad \text{»} \quad \text{»} \quad 2_b$$

$$E_{1/2} = E'_{30} - \frac{3RT}{\alpha F} pH \quad \text{»} \quad \text{»} \quad 3_a$$

$$E_{1/2} = E'_{30} - 2 \frac{RT}{\alpha F} pH \quad \text{»} \quad \text{»} \quad 3_b$$

$$E_{1/2} = E'_{30} - \frac{RT}{\alpha F} pH \quad \text{»} \quad \text{»} \quad 3_c$$

$$E_{1,2} = E'_{30} - \frac{RT}{\alpha F} pH \quad \text{»} \quad \text{»} \quad 3_c$$

Pour chaque complexe nous avons donc plusieurs types de réactions possibles. Suivant que nous aurons des réductions du type *a*, *b*, *c*, *d*, ou *e*, c'est-à-dire suivant la stabilité des complexes ferreux de l'acétylacétone, la pente de la droite $E_{1/2} = f(pH)$ sera égale à $\frac{3RT}{\alpha F}$, $\frac{2RT}{\alpha F}$, $\frac{RT}{\alpha F}$, ou sera nulle.

Remarque. — Les équations précédentes ne sont valables que jusque vers *pH* 8. Au delà, la dissociation de HR n'est plus négligeable et il faut considérer l'équation générale :

$$E_{1,2} = E''_{n0} - \frac{nRT}{\alpha F} \text{Log} \left(1 + \frac{K}{H^+} \right) \quad \text{où} \quad K = \frac{|H^+| |R^-|}{|HR|}.$$

Pour le complexe FeR^{2+} nous devons choisir entre la réaction 1_a et la réaction 1_b ; il faut donc savoir si le $E_{1,2}$ situé sur la partie CD des courbes de la figure 8 est constant ou varie comme $\frac{RT}{\alpha F} pH$. La présence d'une vague cinétique importante (voir p. 614) ne permet pas de déterminer ce $E_{1/2}$ avec précision ; d'autre part le domaine de *pH* où se produit la réaction du type I, est relativement restreint (1,65 à 2,65) ; ceci nous empêche d'affirmer la prédominance de l'une ou l'autre des réactions 1_a ou 1_b .

Pour les mêmes raisons nous ne pouvons préciser le type de réactions se produisant lors de la réduction du complexe FeR_3^+ .

Dans le cas du complexe FeR_3 , l'étude du déplacement du $E_{1/2}$ nous apporte quelques précisions. Nous avons reporté sur la figure 10 les variations du $E_{1/2}$ en fonction du pH : on constate une grande variation de ce potentiel jusque vers pH 4,30, puis il reste constant jusque vers pH 6,50, enfin devient de nouveau plus négatif, la pente demeurant inférieure en valeur absolue à $\frac{RT}{\alpha F}$.

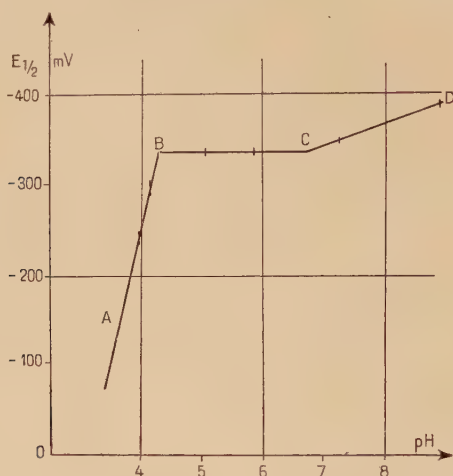
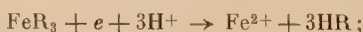


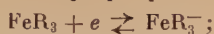
Fig. 10.

En milieu acide (pH 3,95 à 4,30) la présence d'une vague cinétique précédant la décharge du complexe FeR_3 rend moins exact la valeur de $E_{1/2}$. D'autre part la courbe 3,95 est la première qui présente un aspect normal après les courbes à maximum ; il se peut qu'elle soit encore déformée et qu'une croissance anormale du courant déplace ce $E_{1/2}$ par rapport à sa valeur réelle. Ceci nous montre que la pente de la partie AB de la courbe est très mal déterminée ; elle est de l'ordre de $3 \frac{RT}{\alpha F}$ en valeur absolue. Il est difficile de préciser le domaine de pH où cette pente devient $2 \frac{RT}{\alpha F}$, $\frac{RT}{\alpha F}$ puis nulle. Ce passage se fait très rapidement aux alentours de pH 4,3. Cette pente voisine de $3 \frac{RT}{\alpha F}$ s'explique par la réaction $3a$:



ceci implique l'absence de complexes ferreux stables.

La partie horizontale BC s'explique par la réaction 3_d :



durant le coude très brusque B la pente varie de $3 \frac{RT}{\alpha F}$ à 0 ; il se produit probablement les réactions intermédiaires 3_b et 3_c :

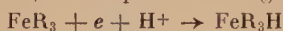


et :



Ainsi il faut admettre la formation de complexes ferreux de l'acétylacétone aux environs de pH 4,30. L'existence d'un complexe FeR_3^- stable s'impose dans tout le domaine de pH où $E_{1/2}$ est constant.

Enfin au delà de pH 6,5 il se produirait également la réaction 3_e :



puisque le potentiel de demi-vague varie de nouveau en fonction du pH .

Remarque. — Dans l'évaluation de la pente $\frac{nRT}{\alpha F}$ de la courbe $E=f(pH)$ nous attribuons à α la valeur calculée ci-dessous au moyen des courbes 7,3 et 8,9 ; il est difficile de calculer α sur les autres courbes étant donné les déformations introduites par les vagues cinétiques ; mais il n'est pas sûr que α ait même valeur à pH 4 et à pH 7 ; d'où une autre cause d'erreur dans l'évaluation de la pente $n \frac{RT}{\alpha F}$.

La valeur de α a été calculée d'après la pente des courbes $\log \frac{i_d - i}{i} = f(E)$; ces courbes sont elles-mêmes calculées à partir des courbes ordinaires $i = f(E)$.

La figure 11 donne les courbes $\log \frac{i_d - i}{i} = f(E)$ et le tableau suivant résume les calculs.

pH	$\frac{i_d - i}{i}$	$\log \frac{i_d - i}{i}$	ΔE mv	$\Delta \log \frac{i_d - i}{i}$	$\frac{RT}{\alpha F}$ mv	α	$T = 292 \text{ K}^\circ$
7,3	3,40	0,530	25	0,330	76	0,780	α moyen = 0,784
	1,59	0,200	25	0,350	71,5	0,825	
	0,71	1,850	25	0,356	70,4	0,840	
	0,31	1,494	25	0,287	87,2	0,690	
	0,16	1,307	25				
8,9	3,02	0,484	25	0,320	78	0,757	α moyen = 0,755
	1,46	0,165	25	0,330	76	0,780	
	0,682	1,834	25	0,390	84,5	0,70	
	0,346	1,540	25	0,320	76,8	0,78	
	0,166	1,214	25				

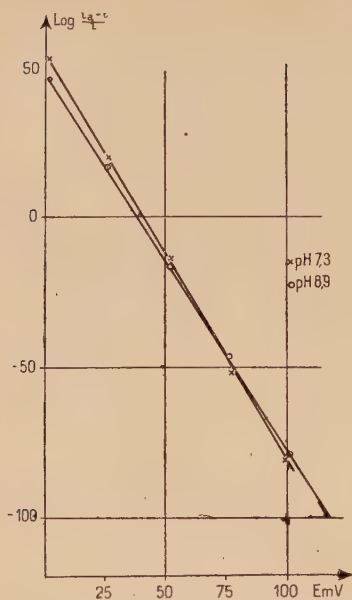


Fig. 11.

4.2.3.3. Justification de l'interprétation donnée. —

4.2.3.3.1. Cas des paliers. —

1° Palier BC. — Si le palier BC ne provenait que de la réduction des ions Fe^{3+} libres, le rapport des deux hauteurs de vague devrait rester constant quand le temps de goutte change. En effet $\frac{i_1}{i_2} = \frac{(\text{Fe}^{3+})}{(\text{FeR}^{2+})}$, rapport qui est

constant pour une solution donnée quel que soit le temps de goutte. Si une vague cinétique indépendante du temps de goutte (voir p. 603 et p. 616) s'ajoute à la vague du fer libre, le rapport

$\frac{i_1}{i_2}$ ne sera plus constant. Si enfin le palier BC des courbes de la figure 8 est dû à la seule vague cinétique, i_1 restera constant en fonction du temps de goutte.

Le tableau suivant résume les résultats obtenus pour trois temps de goutte.

pH = 2	E	+ 125 mv	+ 150 mv	+ 175 mv	- 300 mv	- 400 mv	- 500 mv
Temps de goutte		i_1	i_1	i_1	i_1	i_1	i_1
3,32 secondes		8,5	7,2	6,2	44	45,3	46,8
4,24 »		8,6	7,4	6,6	40	41	42,5
7,66 »		8,2	7,2	6,6	40	31,2	32,1

Le courant est donc sensiblement constant en fonction du temps de goutte sur la partie du palier située entre + 125 et + 175 mv, alors qu'il varie beaucoup sur le palier situé entre - 300 et - 500 mv. Nous devons donc conclure à la présence d'une vague cinétique : le palier de la vague du fer, s'il existe, introduit des variations de l'intensité du courant en fonction du temps de gouttes inférieures à la reproductibilité des mesures. Si donc le fer libre n'est pas décelable à pH 2, il en est de même, à plus forte raison, en milieu plus alcalin.

Une analyse plus approfondie de ces courbes permet d'apporter quelques précisions.

La hauteur de la vague cinétique dépend de la vitesse de la réaction :



Nous pouvons écrire en première approximation :

$$\frac{d\text{Fe}^{3+}}{dt} = k(\text{H}^+)(\text{FeR}^{2+}). \quad (1)$$

La quantité d'électricité obtenue par la décharge du fer pendant le temps dt est de la forme :

$$dq = \text{K.S.F.} d\text{Fe}$$

K est une constante de proportionnalité,

S la surface de la goutte à l'instant t ,

F est la valeur du Faraday,

$d\text{Fe}$ la variation de la concentration du fer ferrique pendant le temps dt .

D'après l'équation (1) nous pouvons écrire :

$$dq = \text{K.S.F.} k. (\text{FeR}^{2+})(\text{H}^+) dt.$$

Or à chaque instant, le volume de la goutte $V = \frac{\text{Masse}}{\text{densité}}$ et

Masse = débit \times temps = $m \times t$

et $V = \frac{mt}{d}$ (voir Lingane (⁴¹)) et la surface $S = B.V^{2/3} = B.(mt)^{2/3}$.

En posant :

$$\begin{aligned} M &= \text{K.S.F.} k. (\text{FeR}^{2+})(\text{H}^+) \\ dq &= M.m^{2/3}.t^{2/3}.dt \end{aligned}$$

et le courant moyen i pour une goutte :

$$i = \frac{1}{\tau} \int_0^\tau dq = \frac{M}{\tau} \int_0^\tau m^{2/3} t^{2/3} dt = \frac{2}{5} M(m\tau)^{2/3}$$

τ est le temps de goutte.

$m\tau$ est la masse de la goutte quand elle se détache ; elle ne dépend que des forces de tension superficielle C'est le résultat que Wiesner a déjà signalé (⁴²).

Le courant i est donc de la forme $i = A(\text{FeR}^{2+})(\text{H}^+)$.

Dans le cas où tout le fer est sous la forme FeR^{2+} , donc quand le palier est dû à la seule vague cinétique :

$$(\text{FeR}^{2+}) = \text{Fer}_{\text{total}} = c_0 \quad \text{et} \quad A(\text{H}^+) = \frac{i}{c_0}$$

nous exprimerons i en divisions lues sur l'échelle.

Le tableau suivant résume les calculs.

C_0	i divisions 150 $d = 7,5 \mu A$	AH^+	pH	A
$5 \cdot 10^{-4}$	40 ± 1	$9 \cdot 10^{+4}$	1,65	$10^{+6,60}$
»	28 ± 1	$5,6 \cdot 10^{+4}$	1,82	$10^{+6,37}$
»	$17,5 \pm 1$	$3,5 \cdot 10^{+4}$	2,00	$10^{+6,54}$
»	14 ± 1	$2,8 \cdot 10^{+4}$	2,15	$10^{+6,60}$

La quantité A est constante à la précision des mesures de i près; la vague du fer n'est donc pas décelable sur ces courbes : en effet en présence d'une vague de fer ferrique non négligeable les calculs auraient été les suivants :

i est la somme de deux courants :

$$i = \beta(Fe^{3+}) + A(H^+)(FeR^{2+})$$

où β est une constante $(FeR^{2+}) = C_0 - (Fe^{3+})$:

$$i = (\beta - AH^+)Fe^{3+} + AH^+C_0$$

d'où :

$$Fe^{3+} = \frac{i - A(H^+)C_0}{\beta - A(H^+)}$$

Or même en milieu très acide (1,65) la quantité $i - AH^+C_0$ demeure inférieure à ϵ , ϵ étant égal à deux divisions, limite de reproductibilité des mesures de courant. Ces deux divisions correspondent à une concentration de fer ferrique égale à $5 \cdot 10^{-5}$. Sachant que $(Fe^{3+}) < 5 \cdot 10^{-5}$ à pH 1,65 nous pouvons simplement dire que la constante $k_1 = \frac{|Fe^{3+}|}{|FeR^{2+}|} \cdot |R^-|$ est inférieure à la valeur $10^{-10,4}$. Par spectrophotométrie nous trouvons $k_1 = 10^{-11,4}$; il n'y a donc pas de contradictions. Mais il faut considérer ce fait plutôt comme une justification des nombreuses hypothèses faites dans la méthode polarographique que comme un recoupement des résultats.

2° *Palier* $\delta\epsilon$. — Si nous faisons l'hypothèse d'une vague exclusivement cinétique, nous obtenons pour l'expression de la vitesse de la réaction : $FeR_3 + H^+ \rightarrow FeR_2^+ + HR$, l'équation :

$$\frac{dFeR_2^+}{dt} = k_3(H^+)(FeR_3)$$

en conduisant les calculs comme précédemment nous aboutissons à $i = A_3(H^+)(FeR_3)$ où A_3 doit être une constante.

Le tableau suivant résume les calculs.

C_0	i divisions 150 $d = 7,5 \mu A$	A_3H^+	pH	A_3
$5 \cdot 10^{-4}$	26	$10+4,71$	3,95	$10+8,66$
»	14	$10+4,45$	4,30	$10+8,75$
»	6	$10+4,05$	5,05	$10+9,13$

A_3 n'est pas constant, ce qui montre qu'il ne peut s'agir ici d'une vague exclusivement cinétique. Si nous supposons au contraire que cette vague est due à la seule réduction de FeR_2^+ , le rapport des hauteurs des paliers est égal au rapport $\frac{(FeR_2^+)}{(FeR_3)}$. Nous trouvons pour la

constante $k_3 = \frac{|FeR_2^+| |R^-|}{|FeR_3|}$ les valeurs $10^{-6,60}$ à pH 3,95.

$10^{-6,70}$ à pH 4,30 alors que par spectrophotométrie k_3 est compris entre $10^{-4,6}$ et 10^{-5} . L'écart entre les deux méthodes serait plus grand encore si une vague cinétique se superposait à la vague normale.

4.2.3.3.2. Déplacement du $E_{1/2}$ correspondant à la réduction du complexe FeR_3 . — L'interprétation proposée ne peut se justifier que par la connaissance de la stabilité des complexes ferreux : or ceux-ci n'ont pas été étudiés. Maley et Mellor ⁽⁴⁴⁾ ont étudié la stabilité des complexes du $Ni(II)$, $Co(II)$, $Fe(II)$ avec de nombreux composés organiques et ont montré que ces éléments donnaient des complexes de stabilité voisine ; ils ont de plus étudié les complexes du $Ni(II)$ et du $Co(II)$ avec l'acétylacétone ; ces complexes sont très peu stables ce qui laisse présumer qu'il en est de même des complexes ferreux.

Il faudrait, pour justifier la réaction 3_d :



montrer que les complexes ferreux n'existent pas en milieu acide et pour expliquer le palier CD (fig. 10) montrer que le complexe FeR_3^- se forme presque quantitativement entre pH 4,30 et 6,50. Ceci entraînerait une étude complète des complexes ferreux ; nous avons simplement montré par des mesures de pH que les complexes ferreux se forment entre pH 3,5 et 6,5 en présence d'un excès d'acétylacétone.

⁽⁴⁴⁾ L. E. MALEY et D. P. MELLOR, *Australian J. Sci. Research*, 1949, 2A, 92-110.

4.3. Conclusion.

L'étude des paliers de diffusion permet une interprétation simple et satisfaisante des phénomènes :

4.3.1. En milieu acide, de pH 1,65 à 2,65. — Le complexe FeR^{2+} se dissocie partiellement au voisinage de l'électrode et les ions Fe^{3+} ainsi libérés se déchargent seuls tant que le potentiel est plus grand que 0^v10 environ. Quand le potentiel s'abaisse et devient négatif le complexe FeR^{2+} lui-même se décharge. La constante $k_1 = \frac{|\text{Fe}^{3+}| |\text{R}^-|}{|\text{FeR}^{2+}|}$ est inférieure à $10^{-10,4}$.

4.3.2. De pH 2,65 à 2,85. — Le complexe FeR^{2+} tend à disparaître de la solution tandis que le composé FeR_2^+ apparaît et se décharge quand le potentiel atteint environ — 0^v05.

4.3.3. A partir de pH 3,95. — Il y a disparition progressive du complexe FeR_2^+ et apparition du dernier complexe FeR_3 . La constante relative de ce complexe $k_3 = \frac{|\text{FeR}_2^+| |\text{R}^-|}{|\text{FeR}_3|}$ est de l'ordre de $10^{-6,6}$.

Le potentiel de demi-vague de ce composé devient de plus en plus négatif quand le pH croît :

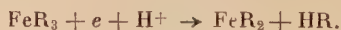
Avant pH 4,3 il se produirait la réduction :



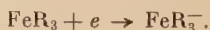
Aux alentours de pH 4,3, il se produirait les réductions :



et :



Entre pH 4,3 et pH 6,5 il se produirait la réduction :



Au delà de pH 6,5 il se produirait la réduction :



Ces conclusions ne sont pas en opposition avec les résultats spectrophotométriques (voir p. 640), mais l'interprétation proposée pour expliquer le déplacement du potentiel de demi-vague en fonction du pH demeure compliquée et n'apporte aucun renseignement sur le comportement des complexes ferriques ; il faut être très prudent au sujet de ceux qu'elle semble fournir sur les complexes ferreux étant donné qu'aucune confirmation quantitative n'a été apportée.

4.3.4. **Remarques générales.** — La polarographie avec électrode à goutte de mercure présente en général pour l'étude des complexes ferriques les inconvénients suivants :

Le potentiel de demi-vague correspondant à la réaction $\text{Fe}^{3+} + e \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ est situé en dehors du domaine de potentiel explorable.

La présence de complexes ferreux risque de compliquer l'interprétation des courbes et de diminuer la valeur des renseignements que l'on pourrait obtenir sur les complexes ferriques.

Enfin, quel que soit d'ailleurs le composé étudié, le courant résiduel est très gênant ainsi que les maxima parasites qui se produisent souvent.

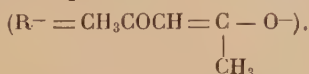
Cette méthode est plus compliquée et moins sûre que la méthode spectrophotométrique pour l'étude des complexes ferriques de l'acétylacétone.

CHAPITRE V

ÉTUDE DES COMPLEXES FERRIQUES PAR SPECTROPHOTOMÉTRIE

Nous avons étudié par cette méthode les complexes ferri-azothydriques et ferri-acétylacétoniques.

Nous commençons par une analyse qualitative de ces complexes en solution aqueuse; dans une seconde partie, nous établissons directement les formules des composés FeN_3^{2+} et FeR^{2+}



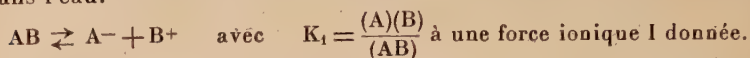
Nous exposons ensuite une méthode de détermination des constantes de dissociation ⁽⁴⁵⁾ et nous l'appliquons au cas particulier des complexes FeN_3^{2+} , FeR^{2+} , FeR_2^+ . Dans une quatrième partie, nous calculons par une méthode indirecte la constante du complexe FeR_3 et nous étudions quelques-unes de ses propriétés chimiques.

5.1. Analyse qualitative des complexes colorés en solution aqueuse au moyen des courbes $D = \log \frac{I_0}{I} = f(\lambda)$ tracées à différents pH.

5.1.1. **Cas d'un seul composé coloré.** — Lorsque la dissolution dans l'eau d'un corps C fait apparaître une coloration, celle-ci est due soit à l'absorption propre de ce composé, soit à celle d'un produit de la

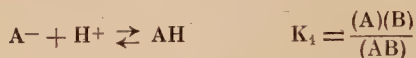
⁽⁴⁵⁾ J. BJERRUM, Det. Kgl. Danske Videnskabernes Selskabs. *Matematisk Fysiske Meddelelser*, Bind XXII, n° 7.

réaction de C dans l'eau (ionisation, association, hydratation). Supposons que l'absorption soit due au seul composé AB qui se dissocie dans l'eau.



Si les ions A et B sont incolores, la densité optique de la solution nous renseigne sur la concentration du composé AB non dissocié : $D = \varepsilon l(AB)$.

Il existe dans l'eau d'autres équilibres :



5.1.1.1. Si HA et BOH sont des acides et des bases fortes, les deux équilibres sont entièrement déplacés vers la gauche, AH et BOH restent dissociés quel que soit le pH. Celui-ci sera donc également sans influence sur la dissociation de AB ; les courbes $D = f(\lambda)$ seront identiques à tous les pH.

5.1.1.2. Quand HA est un acide faible, l'addition d'ions H^+ à la solution favorise la formation de HA, entraînant la disparition d'ions A et la dissociation du complexe AB ; dans ce cas, la densité optique de la solution croît avec une augmentation de pH. Pour une longueur d'onde donnée quelconque, la courbe $D = f(pH)$ aura l'allure suivante (fig. 12) : En M le complexe AB est entièrement dissocié par la formation de HA. En N le complexe AB est entièrement dissocié par la formation de HA. En P le complexe est entièrement formé si l'excès de A est suffisant (courbe 1).

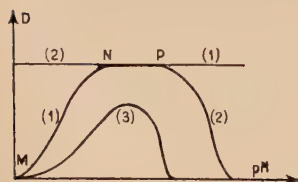


Fig. 12. — Courbes théoriques $D = \varepsilon(AB) = f(pH)$; (1) AH est un acide faible, BOH est une base forte ; (2) AH est un acide fort, BOH est une base faible ; (3) AH est un acide faible, BOH est une base faible.

5.1.1.3. Quand BOH est une base faible, HA étant toujours un acide fort, les ions B disparaissent en milieu alcalin pour donner BOH ce qui favorise la dissociation de AB et fait diminuer la densité optique de la solution. La courbe $D = f(pH)$ aura l'allure suivante : A partir du point P, BOH se forme entraînant la dissociation de AB et la diminution de la densité optique (courbe 2).

5.1.1.4. Quand HA et BOH sont faibles tous deux, les courbes $D = f(pH)$ présenteront soit un palier soit un maximum suivant que

le complexe aura pu se former quantitativement ou non avant la formation de BOH (courbe 3).

Dans les trois derniers cas les courbes $D=f(\lambda)$ varieront avec le pH; en effet la courbe correspondant à une concentration c de AB libre se situera en dessous de la courbe correspondant à la concentration $c + dc$. Nous obtiendrons un réseau de courbes analogue au suivant :

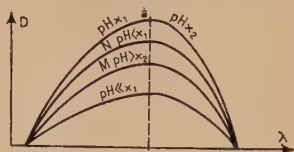


Fig. 13.

D'après cette figure, nous voyons que la concentration de AB croît jusqu'à $pH\ x_1$, reste alors constante et décroît à partir de $pH\ x_2$. Ainsi quand le pH croît de 0 à x_1 , les courbes $D=f(\lambda)$ se placent les unes au-dessus des autres. Entre $pH\ x_1$ et $pH\ x_2$ les courbes se superposent; au delà de $pH\ x_2$ les courbes se placent les unes au-dessous des autres.

Considérons deux courbes relatives respectivement aux concentrations C_M et C_N de AB. Ces courbes se correspondent dans l'affinité orthogonale d'axe ox ($ox = \lambda$) et de rapport $\frac{C_M}{C_N}$, C_M est la concentration de AB à $pH\ M$, C_N sa concentration à $pH\ N$. En effet $D_M^{\lambda_1} = \epsilon l C_M$, $D_M^{\lambda_1}$ étant la densité optique de la solution à pH_M pour une longueur d'onde λ_1 .

$D_N^{\lambda_1} = \epsilon l C_N$ à la même longueur d'onde et à $pH\ N$.

D'où :

$$\frac{D_M^{\lambda_1}}{D_N^{\lambda_1}} = \frac{C_M}{C_N}.$$

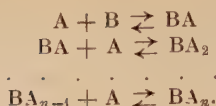
Or le rapport $\frac{C_M}{C_N}$ est indépendant de la longueur d'onde.

Donc $\frac{D_M}{D_N} = C^te$ quelle que soit λ . Les courbes tracées à différents pH sont « affines » dans le rapport $\frac{C_M}{C_N}$.

Remarque I. — Entre $pH\ x_1$ et $pH\ x_2$, nous avons $C_x = C_{x_1} = C_{x_2}$ et toutes les courbes seront confondues.

Remarque II. — Si les courbes $D=f(\lambda)$ présentent un maximum celui-ci aura lieu à la même longueur d'onde pour tous les pH.

5.1.2. Cas de plusieurs composés colorés. — Dans beaucoup de cas, en mélangeant les ions A et B nous obtenons non seulement le complexe AB mais toute la suite BA_2 , BA_3 , ..., BA_N , en admettant qu'il ne se forme pas de complexes polynucléaires A_iB_j :



Supposons toujours les corps A, B, HA, BOH, incolores. Chaque complexe BA_j a une courbe $D=f(\lambda)$ qui lui est propre ; ces courbes peuvent être voisines mais jamais identiques dans un grand domaine de longueurs d'onde. Dans ce cas, le pH influera non seulement sur la concentration des complexes, mais aussi sur les proportions respectives des différents composés BA_j .

Les densités optiques étant additives :

$$D = \varepsilon_1 l(BA) + \varepsilon_2 l(BA_2) + \dots \varepsilon_n l(BA_n).$$

En milieu très acide, les ions A sont complexés par les ions H^+ pour donner HA ; il restera peu de A libres, seul le complexe le moins riche en A(BA) pourra se former même si le rapport $\frac{A \text{ total}}{B \text{ total}}$ est grand. Donc $(BA_2)=0 \dots (BA_n)=0$ et $D=\varepsilon l(BA)$; nous obtenons la courbe caractéristique de cette substance. Tant que le composé (BA_2) n'apparaît pas, une augmentation de pH conduit à des courbes $D=f(\lambda)$ affines les unes des autres. Dès l'apparition de complexes supérieurs les courbes seront caractéristiques de tous les complexes ; enfin, il se peut qu'en milieu très alcalin et en présence d'un excès de A, seul le complexe BA_n existe, $D=\varepsilon l(BA_n)$ et nous obtenons la courbe caractéristique de ce composé.

5.1.2.1. *Interprétation d'un réseau de courbes $D=f(\lambda)$ tracées à différents pH .* — a) Toutes les courbes sont affines les unes des autres ou se superposent.

Nous avons affaire à un seul complexe.

b) Les courbes sont affines dans un certain domaine de pH mais se déforment les unes par rapport aux autres dans d'autres domaines.

Dans ce cas, il y a au moins deux composés différents : suivant l'allure des courbes, il est possible dans certains cas particuliers, de déceler la présence d'un troisième composé.

Ces courbes mettent en évidence les domaines de pH où l'un ou l'autre de ces composés prédomine. Il est alors possible d'entreprendre à ces pH des études plus précises sur la formule ou la stabilité de ces complexes.

5.1.2.2. *Domaine de stabilité des différents complexes en fonctions du pH .* — Un faisceau de courbes $D=f(\lambda)$ tracées à différents pH permet de résoudre le problème. Le domaine de pH alcalin où les courbes se superposent indique la zone de stabilité du dernier complexe BA_n . D'autre part la zone de pH acide où les courbes demeurent affines les unes des autres correspond à la zone de formation du premier complexe. Il n'est pas nécessaire pour mettre en évi-

dence ces zones de pH de tracer tout le faisceau de courbes de façon précise : il suffit d'étudier la courbe $D = f(pH)$ à une longueur d'onde donnée ; un appareil à écrans suffit pour cette étude. Considérons le faisceau de courbes ci-dessous : soient deux écrans dont les bandes passantes correspondent aux rectangles hachurés. De ces courbes nous déduisons la forme des courbes $D = f(pH)$ pour l'écran 1 et pour l'écran 2.

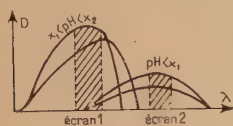


Fig. 14.

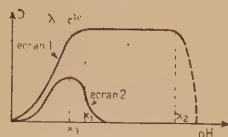


Fig. 15.

Cette figure montre que le dernier complexe est stable de $pH x_1$ à $pH x_2$ et que le premier complexe a un maximum de stabilité pour $pH x_3$.

5.1.3. Application aux complexes ferri-acétylacétoniques. — Les ions ferriques donnent avec l'acétylacétone des colorations rouge-violet à orangé suivant le pH , qui sont stables pendant 24 heures.

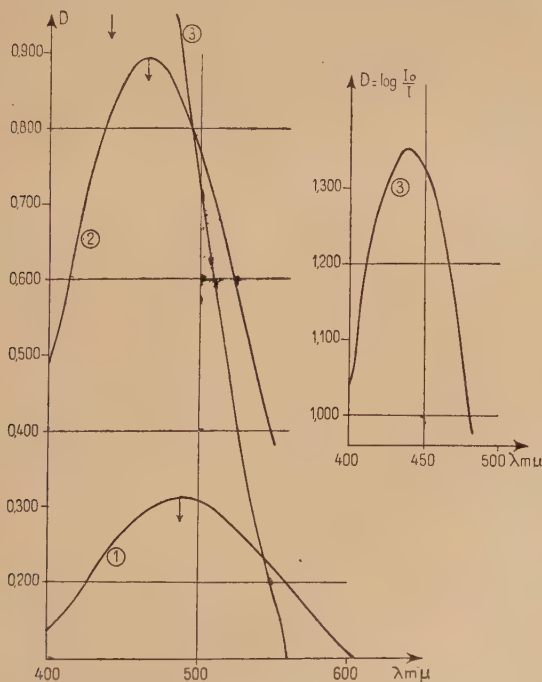


Fig. 16. — Spectre d'absorption de solutions ferri-acétylacétoniques
(1) $pH = 1$; (2) $pH = 2$; (3) $pH = 3$

L'acétylacétone est un acide très faible ($pK\ 9$). Il faut donc un grand excès de celui-ci pour obtenir les complexes ferriques en milieu acide; cet excès est également nécessaire en milieu plus alcalin pour éviter la formation d'ions basiques et d'hydroxyde ferrique.

Nous avons vu que le faisceau de courbes $D = f(\lambda)$ tracées à différents pH permet d'étudier la stabilité des complexes colorés en fonction du pH . Les courbes obtenues pour les trois pH suivants 2,55, 3,00, 8,50, sont reproduites figure 16. Ces courbes ne sont pas affines les unes des autres, mais le déplacement du maximum est trop faible pour nous permettre de conclure à l'existence de deux complexes ou d'un plus grand nombre; nous pouvons seulement affirmer qu'en milieu acide il existe un complexe ayant un maximum d'absorption pour $\lambda \geq 485\ m\mu$ (nous verrons plus loin que ce maximum est bien égal et non supérieur à cette valeur). En milieu alcalin par contre, le composé formé a un maximum d'absorption pour $\lambda = 440\ m\mu$.

Les courbes $D = f(pH)$ correspondant au rapport $\frac{HR\ total}{Fe\ total} = 10$ ont été tracées pour deux bandes de longueurs d'onde différentes; nous avons utilisé l'écran 11 ($\lambda_{max} = 440\ m\mu$) du spectrophotomètre Jouan à réseau et l'écran 13 ($\lambda_{max} = 520\ m\mu$) du même appareil. Ces bandes correspondent sensiblement aux bandes d'absorption maximum des courbes I et III de la figure 16.

Nous voyons sur la figure 17 que le dernier complexe dont la formule FeR_3 a été établie par ailleurs (p. 593 et p. 634) se forme quanti-

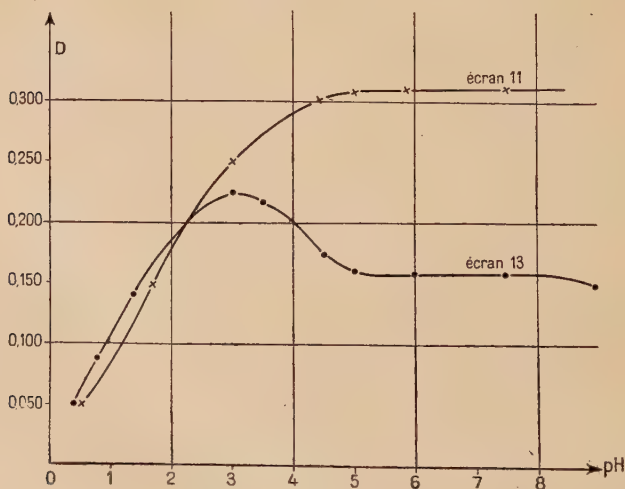


Fig. 17. — Courbes $D = f(pH)$ à λ constant. Solutions ferri-acétylacétoniques.

tativement à partir de pH 5,5 jusque vers pH 8,5, tandis que le premier complexe se forme jusque vers pH 3 (ceci étant valable pour un rapport $\frac{HR_{total}}{Fe_{total}} = 10$). Ces conclusions nous amènent à étudier les phénomènes d'une part en milieu acide, d'autre part en milieu alcalin (voir p. 626, p. 628 et p. 633).

Réalisation expérimentale des essais précédents. — Sur la figure 16 les courbes correspondent aux concentrations suivantes $(Fe^{3+}) = 10^{-4}$ M et $(HR) = 10^{-3}$ M. Les mesures ont été effectuées sur un appareil Beckman à prisme.

Sur la figure 17 les courbes correspondent aux concentrations suivantes : $(Fe^{3+}) = 10^{-4}$ M et $(HR) = 10^{-3}$ M. La force ionique est maintenue égale à 0,05 par addition de perchlorate de sodium. Chaque échantillon est amené au pH voulu par addition d'acide perchlorique ou de soude.

CONCLUSION

Nous avons mis en évidence, en milieu acide (voir réf. 35), l'existence d'un complexe ferri-azothydrique coloré en rouge ayant un maximum d'absorption pour la longueur d'onde $\lambda = 460$ m μ . Il existe en milieu neutre et alcalin des composés ferriques plus riches en anions N_3^- , très peu stables à la lumière et qui ont un maximum d'absorption pour des longueurs d'onde supérieures à 460 m μ .

Il existe au moins deux complexes ferri-acétylacétoniques : le composé existant en milieu acide possède un maximum d'absorption pour une longueur d'onde $\lambda = 485$ m μ ; celui qui existe en milieu alcalin pour une longueur d'onde $\lambda = 440$ m μ . Il n'est pas impossible qu'il se forme en milieu neutre des composés intermédiaires ayant un maximum d'absorption compris entre les deux précédents.

5.2. Détermination directe de la formule des complexes.

5.2.1. Méthode des variations continues de Job ⁽⁴⁶⁾ ⁽⁴⁷⁾. — On fait varier le rapport des concentrations totales de telle sorte que leur somme reste constante :

$$(A_{total}) + (B_{total}) = C_0.$$

⁽⁴⁶⁾ P. JOB, *Ann. Chim.*, 1, 28 [10], 9, 113.

⁽⁴⁷⁾ W. C. VOSBURG et G. R. COOPER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1941, 63, 437.

R. K. GOULD et W. C. WOSL, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1942, 64, 1630.

On peut poser :

$$\begin{aligned}(A_{\text{total}}) &= (A) + a(A_aB_b) = (1 - m)C_0 \\ (B_{\text{total}}) &= (B) + b(A_aB_b) = mC_0.\end{aligned}$$

La courbe $(A_aB_b) = f(m)$ présente un maximum ou un minimum pour $m = \frac{b}{a+b} = \frac{1}{1+n}$ si nous posons $n = \frac{a}{b}$. La connaissance de l'abscisse de ce maximum permet de calculer n . Dans le cas de la spectrophotométrie, nous déterminons la densité optique :

$$D = \varepsilon(A_aB_b) + \varepsilon_1(A) + \varepsilon_2(B).$$

Mais si les ions A et B ne sont pas colorés, c'est-à-dire si ε_1 et ε_2 sont négligeables devant ε du complexe, nous avons :

$$D - D_{\text{blanc}} = \varepsilon(A_aB_b).$$

Par conséquent la courbe $D = \varepsilon(A_aB_b) = f(m)$ présentera un maximum ou un minimum pour le même abscisse que la courbe $A_aB_b = f(m)$.

5.2.1.1. *Application aux complexes fer-acétylacétone.* — En traçant ces courbes à des pH de plus en plus acides, le maximum se déplace jusqu'à ce que $m = 1/2$ si le premier complexe est FeR^{2+} ou $m = 1/3$ si le premier complexe qui se forme est FeR_2^+ . Nous avons tracé une courbe à pH 3 où $\frac{1}{2} < m < \frac{1}{3}$ puis à pH 2,55 où $m = 1/2$. Le premier complexe formé est donc $(\text{FeR})_a^{2a+}$. Ainsi dès pH 3 ce complexe n'existe plus seul en solution, il se forme le corps FeR_2^+ et même FeR_3 , ce que nous avons déjà constaté sur les courbes $D = f(\lambda)$ (voir p. 623).

RÉALISATION EXPÉRIMENTALE. — *Premier essai* (Courbe 1, fig. 18), pH = 3. — La force ionique est maintenue constante avec du perchlorate de sodium. D'après la figure 16 la solution à pH 3 absorbe au maximum $\lambda = 465 \text{ m}\mu$. Nous utiliserons donc l'écran 13 de l'appareil Jouan ($\lambda_{\text{max}} = 520 \text{ m}\mu$). Dans chaque essai $x \text{ ml}$ de fer $1,10^{-2}$ et $(20 - x) \text{ ml}$ d'acétylacétone $1,10^{-2}$ sont introduits dans une fiole jaugée de 100 ml. Des essais préliminaires ont permis d'établir la quantité d'acide perchlorique ou de soude à ajouter dans chaque essai pour amener le pH à 3. On ajoute alors 50 ml de perchlorate de sodium 0,100 M et ajuste le volume à 100 ml avec de l'eau distillée.

Deuxième essai (Courbe 2, fig. 18), pH = 2,55. — Fer + acétylacétone = $1,6 \cdot 10^{-2}$. — Nous sommes obligés d'utiliser des solutions beaucoup plus concentrées que dans le cas précédent, car la coloration diminue en milieu acide. Les résultats sont représentés sur la figure 18.

5.2.1.1. *Application aux complexes ferriazothydriques.* — Une étude analogue ⁽³⁵⁾ nous a permis de mettre en évidence l'existence d'un complexe $(\text{FeN}_3)_a^{2a+}$.

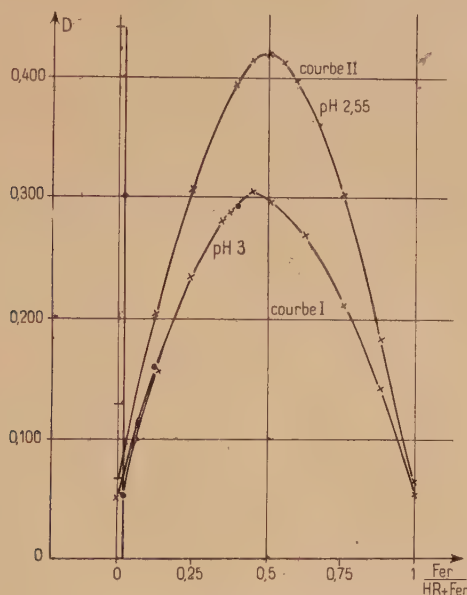


Fig. 18. — Courbes de variations continues. Solution ferri-acétylacétonique.

5.2.2. *Méthode du logarithme limite de Bent et Freuch* ⁽⁴⁸⁾. — Nous avons exposé cette méthode et son application à la détermination des complexes ferriazothydriques dans un précédent mémoire ⁽³⁵⁾.

Nous avons montré en particulier que dans la mesure où la réaction $aA + aB \rightarrow (AB)_a$ n'est pas quantitative, la courbe $\log [(AB)_a] = f(\log B \text{ total})$ est une droite de pente a . Il en est de même pour la droite $\log D = f(\log B \text{ total})$ si $D = \epsilon(AB)_a$.

5.2.2.1. *Application au complexe Fer (III)-Acétylacétone* $(\text{FeR})_a^{2a+}$. — Nous définissons à un pH et une force ionique donnés la constante :

$$K_{\text{app}} = \frac{(\text{Fer total})^a (\text{HR})^a}{((\text{FeR})_a^{2a+})}$$

La concentration de $(\text{FeR})_a^{2a+}$ est atteinte par spectrophotométrie :

$$D = \log \frac{I_0}{I} = \epsilon (\text{FeR})_a^{2a+}$$

⁽⁴⁸⁾ H. E. BENT et Cl. FRENCH, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1941, 63, 568-572.

donc :

$$\log D = f(\log (HR)_{\text{total}}) + C^{te}.$$

La courbe $\log D = f(\log (HR)_{\text{total}})$ est une droite de pente 1 quand la concentration du fer est constante (fig. 19).

Le tableau suivant résume les mesures et les calculs :

	Fer _t	HR _t	D	D - D _b	log (D - D _b) + C ^{te}	log (HR _t) + C ^{te}
$\lambda = 495 \text{ m}\mu$	$2 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-4}$	0,212	0,160	0,204	0,301
	»	$4 \cdot 10^{-4}$	0,366	0,314	0,497	0,600
	»	$5 \cdot 10^{-4}$	0,459	0,407	0,610	0,700
	»	$8 \cdot 10^{-4}$	0,636	0,636	0,803	0,903

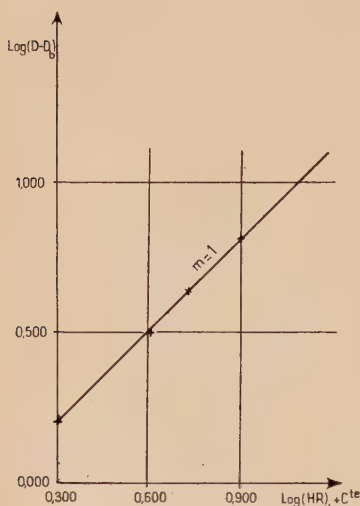


Fig. 19. — Solutions ferri-acétylacétoniques en milieu acide. Courbe $\text{Log}(D - D_b) = f(\text{Log}(\text{Acétylacétone totale}))$.

Nous sommes donc en présence soit du complexe FeR^{2+} soit de polymères $(\text{FeR})_m^{2m+}$ formés quantitativement. Or nous calculons plus loin la quantité de polymère $(\text{FeR})_2^{4+}$ qui se serait formé si celui-ci avait existé seul dans la solution (cf. p. 633). Nous trouvons, suivant les points, 34 et 49 o/o dans les mêmes conditions de pH et de concentration. Si nous supposons l'existence de polymères supérieurs le pourcentage de complexe formé serait encore plus faible. Le fer ferrique et l'acétylacétone forment en milieu acide un complexe de formule FeR^{2+} .

5.3. Détermination de la constante de dissociation d'un complexe.

Méthode des solutions correspondantes de J. Bjerrum. — Dans un précédent mémoire ⁽³⁵⁾ nous avons exposé et appliqué cette méthode à la détermination de la constante de dissociation du

complexe FeN_3^{2+} . Nous utilisons ici cette même méthode pour l'étude des complexes fer (III)-acétylacétone FeR^{2+} et FeR_2^{2+} .

Nous rappelons le résultat du calcul :

$$K = \frac{(A)(B)}{(AB)} = (A) \frac{1 - \bar{n}}{\bar{n}}$$

\bar{n} est la fonction de formation de Bjerrum ⁽⁴⁵⁾ (17).

5.3.1. Etude de la stabilité du complexe FeR^{2+} . — Comme précédemment nous définissons à pH et force ionique donnés une constante

$$K_{app} = \frac{(\text{FeOH}^{2+} + \text{Fe}^{3+})(\text{HR})}{(\text{RFe}^{2+})}$$

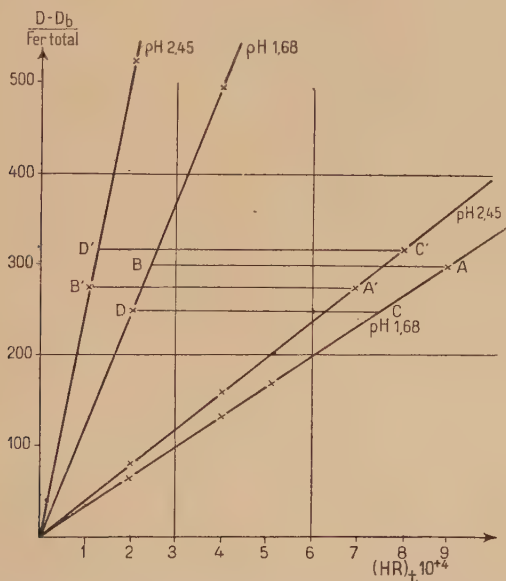


Fig. 20. — Solutions ferri-acétylacétoniques. $pH < 2,45$.
Méthode des solutions correspondantes de Bjerrum.

Nous avons :

$$C_B = (\text{FeOH}^{2+}) + (\text{Fe}^{3+}) + (\text{FeR}^{2+})$$

$$C_A = (\text{HN}_3) + (\text{FeR}^{2+}) ;$$

R^- est négligeable à ces pH .

Nous avons maintenu la concentration du fer constante et fait varier celle de l'acétylacétone.

Nous avons utilisé deux séries de solutions correspondantes : l'une à pH 1,68, l'autre à pH 2,45. La méthode des variations continues et

celle de Bent et French nous ont montré qu'à ces pH , seul le complexe FeR^{2+} existe.

Les résultats expérimentaux sont reportés sur la figure 20.

Les calculs sont résumés dans le tableau suivant :

	D—D _b	Fe ₁ 10 ⁺³	Fe ₂ 10 ⁺⁴	HR ₁ 10 ⁺⁴	HR ₂ 10 ⁺⁴	n	Fe ₁ × HR ₂ 10 ⁺⁷	Fe ₂ × HR ₁ 10 ⁺⁷	(HR) 10 ⁺⁴	$1 - \bar{n}$	K ₁ 10 ⁺⁴
AB	0,600	2	2	9	2,4	0,0367	4,8	1,8	1,67	0,9633	2,86
CD	0,580	»	»	7,35	1,9	0,0306	3,8	1,57	1,46	0,9694	3,35
A'B'	0,550	»	»	6,90	1,0	0,0328	2	1,38	0,34	0,9672	6,25
C'D'	0,640	»	»	8	1,2	0,0311	2,4	1,6	0,44	0,9689	7,90

$$K_{app}^1 = 3,1 \cdot 10^{-4} \text{ à } pH = 1,68 \quad \text{et} \quad I = 0,037$$

$$K_{app}^1 = 7,07 \cdot 10^{-4} \text{ à } pH = 2,45 \quad \text{et} \quad I = 0,0155.$$

Calcul de la constante vraie :

$$K_1^0 = K_{app} \frac{\gamma_{Fe}}{\gamma_c} \frac{10^{-9}}{H^+} \frac{\alpha}{1 + \alpha} \quad \text{si} \quad \bar{\alpha} = \frac{Fe^{3+}}{FeOH^{2+}}$$

γ_i est le coefficient d'activité de l'ion i .

Les mesures effectuées à pH 1,68 donnent :

$$10^{-11,53} < K_1^0 < 10^{-11,33}$$

les mesures effectuées à pH 2,45 :

$$10^{-11,45} < K_1^0 < 10^{-11,25}$$

d'où :

$$K_1^0 = 10^{-11,4} = (4 \pm 1) \cdot 10^{-12}.$$

5.3.2. **Etude de la stabilité du complexe intermédiaire FeR_2^+ .** — Pour étudier ce complexe, nous nous plaçons dans un domaine de pH et de concentration où seuls se forment les composés FeR^{2+} et FeR_2^+ , c'est-à-dire des solutions dont la fonction de formation \bar{n} est voisine mais inférieure à deux. Nous calculons par la suite la constante du complexe FeR_3 (p. 636) et vérifions que sa concentration est négligeable dans les conditions de pH et de concentration où nous opérons.

En appliquant le calcul de J. Bjerrum nous écrivons :

$$k_{2app} = \frac{(c_1)(HR)}{c_2} \quad c_1 = (FeR^{2+}) \quad \text{et} \quad c_2 = (FeR_2^+)$$

$$\bar{n} = \frac{c_1 + 2c_2}{Fe^{3+} + c_1 + c_2} = \frac{(HR)K_1^{-1} + 2(HR)^2K_1^{-1}k_2^{-1}}{1 + (HR)K_1^{-1} + (HR)^2K_1^{-1}k_2^{-1}}$$

ou :

$$\bar{n} + \bar{n}(\text{HR})K_1^{-1} + (\bar{n}(\text{HR})^2K_1^{-1})k_2^{-1} = (\text{HR})K_1^{-1} + 2(\text{HR})^2K_1^{-1}k_2^{-1}$$

$$k_2 = \frac{(2 - \bar{n})(\text{HR})^2}{(\text{HR})(\bar{n} - 1) + \bar{n}K_1}$$

(HR) et \bar{n} sont donnés par les formules de Bjerrum ⁽⁴⁵⁾. Les conditions expérimentales sont résumées dans le tableau I, et sur la figure 21; le calcul de (HR) et \bar{n} est transcrit dans le tableau II, celui de $k_{2\text{app}}$ dans le tableau III.

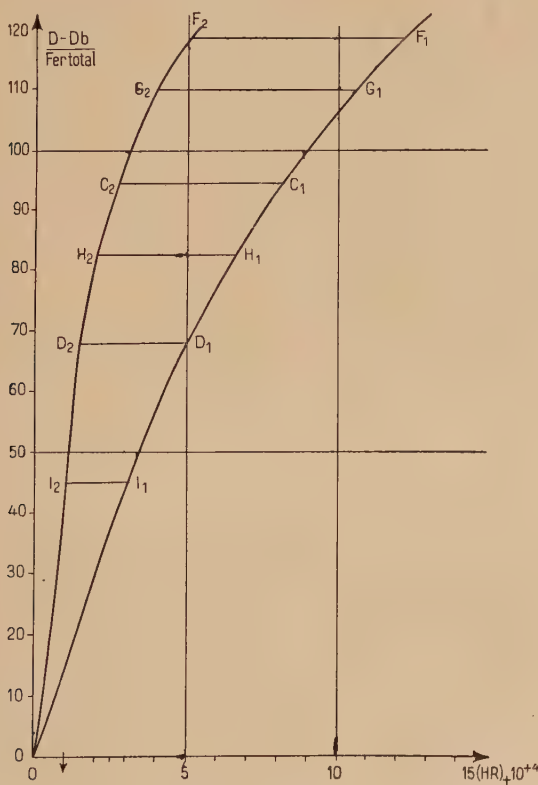


Fig. 21. — Solutions ferri-acétylacétoniques. $pH = 3,12$;
Méthode des solutions correspondantes de Bjerrum.

Il est nécessaire de connaître $K_{1\text{app}}$ pour les conditions expérimentales utilisées; cette valeur est entachée d'erreur ($k_{1\text{app}}$ dépend de α qui ne peut être calculé avec certitude); les meilleures valeurs de K_2

seront donc celles où la quantité $\bar{n}K_1$ est petite devant $(HR)(\bar{n} - 1)$, c'est-à-dire pour les plus grandes valeurs de \bar{n} .

TABLEAU I

Points	Fer_{total}	$(HR)_{total}$	$D - D_{b1}$	$\frac{D - D_{b1}}{Fer}$	
A	$5,26 \cdot 10^{-4}$	$13,26 \cdot 10^{-4}$	0,650	1 236	$\lambda = 495 \text{ m}\mu$ $pH = 3,12$ $I = 0,054$
B	»	$10,20 \cdot 10^{-4}$	0,563	1 070	
C	»	$8,16 \cdot 10^{-4}$	0,497	945	
D	»	$5,10 \cdot 10^{-4}$	0,357	680	
E	»	$2,55 \cdot 10^{-4}$	0,202	251	
F	$10,52 \cdot 10^{-4}$	$5,10 \cdot 10^{-4}$	0,125	1 188	
G	»	$4,08 \cdot 10^{-4}$	0,120	1 091	
H	»	$2,04 \cdot 10^{-4}$	0,087	826	

TABLEAU II

	\bar{n}	$(HR)^1$ 10^{-4}	Fer^1 10^{-4}	$(HR)^2$ 10^{-4}	Fer^2 10^{-4}	$(HR)^2$	$Fer^1 \times HR^2$ 10^{-8}	$Fer^2 \times HR^1$ 10^{-8}
E ₁ F ₂	1,71	3,30	5,26	12,3	1,052	5,1	16,185	12,95
G ₁ G ₂	1,57	2,35	»	10,6	1,052	4,0	21,05	11,15
C ₁ C ₂	1,31	1,33	»	8,2	»	2,7	14,20	8,63
H ₁ H ₂	1,08	0,92	»	6,6	»	2,05	10,80	6,94
D ₁ D ₂	0,855	0,60	»	5,1	»	1,5	7,9	5,36
I ₁ I ₂	0,406	0,50	»	3,0	»	1,0	5,26	3,15

TABLEAU III

\bar{n}	$2 - \bar{n}$	$\bar{n} - 1$	$\bar{n}K_2$	$\bar{n}K_2$	$(HR)^2$	$K_2 \cdot 10^{-4}$	$K_2 \cdot 10^{-4}$	$(HR) \cdot 10^{-4}$
1,71	0,3	0,7	5,1	8,5	10,9	1,05	1,16	3,3
1,57	0,43	0,57	4,71	7,85	5,28	1,07	1,25	2,35
1,31	0,70	0,31	3,93	6,55	1,77	1,17	1,55	1,33
1,08	0,92	0,08	3,24	5,4	0,82	1,20	1,84	0,92
0,86	1,14	0,14	2,58	4,3	0,36	1,67	3,3	0,60
0,40	1,60	0,60	2,00	2,00	0,25	2,35	4,4	0,50

Les deux valeurs de K_2 correspondent aux deux valeurs extrêmes de la constante de dissociation de l'ion FeOH^{2+} (voir p. 599), d'où :

$$k_2^{\text{app}} = 1,05 \cdot 10^{-4}$$

la constante réelle est $k_2^0 = k_2 \times \frac{\gamma_{\text{FeR}_2^{4+}}}{\gamma_{\text{FeR}_2^{3+}}} \frac{10^{-9}}{\text{H}^+} \frac{\alpha}{1 + \alpha}$

$$k_2^0 = 10^{-10,7} \quad \text{et} \quad K_2^0 = 10^{-22,1}$$

Remarque. — Calcul de la concentration du complexe $(\text{FeR})_2^{4+}$ s'il avait existé seul en solution.

Considérons deux solutions correspondantes :

C_0 = Fer total pour la première,

$\frac{1}{10} C_0$ = Fer total pour la seconde,

c = concentration du complexe pour la première,

$\frac{c}{10}$ = concentration du complexe pour la seconde,

mC_0 = (HR) total pour la première,

$m'C_0$ = (HR) total pour la seconde,

$$\text{pH} = 2,45 \quad \text{et} \quad \text{I} = 0,015$$

$$K_2 = \frac{(C_0 - 2c)^2 (mC_0 - 2c)^2}{c} = \frac{\left(\frac{C_0}{10} - \frac{2c}{10}\right)^2 \left(m'C_0 - \frac{2c}{10}\right)^2}{\frac{c}{10}}$$

d'où :

$$c = \frac{10V_{10}mC_0 - 10m'C_0}{2(10V_{10} - 1)}$$

Pour :

$$mC_0 = 6,3 \cdot 10^{-4} \quad \text{et} \quad m'C_0 = 1 \cdot 10^{-4},$$

nous trouvons :

$$\frac{c}{mC_0} = 49 \text{ o/o} \quad \text{et} \quad \frac{c}{10m'C_0} = 34 \text{ o/o}$$

pour les deux points conjugués.

Ce résultat nous a permis de conclure à la non-existence du complexe $(\text{FeR})_2^{4+}$ (voir p. 43).

5.4. Étude de la stabilité du complexe FeR_3 et de quelques-unes de ses propriétés.

5.4.1. Formule et propriétés du complexe existant en milieu alcalin.

— Les courbes $D = f(\text{pH})$ de la figure 17 montrent que le dernier complexe stable en solution aqueuse est entièrement formé entre les

pH 5,6 et 9 pour un rapport $\frac{(\text{HR})_{\text{total}}}{(\text{Fer})_{\text{total}}} = 10$. Le solide qui précipite à ces pH en milieu plus concentré a été analysé et répond à la formule FeR_3 : ce solide est soluble dans le benzène, le chloroforme, le tétrachlorure. Nous avons tracé, figure 22, les courbes $\frac{I}{I_0} = f(\lambda)$ relatives d'une part à une solution aqueuse fer-acétylacétone à pH 8,5 et

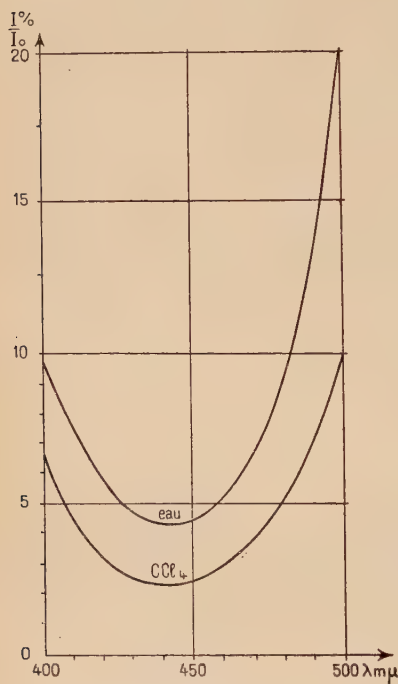


Fig. 22. — Solution de FeR_3 ($\text{R} = \text{CH}_3 - \text{COCH} = \text{C}(\text{CH}_3) - \text{CO}-$) dans l'eau et le tétrachlorure de carbone.

d'autre part à une solution du solide FeR_3 dans le tétrachlorure. Ces deux courbes présentent un minimum pour $\lambda = 438 \text{ m}\mu$. Il s'agit ici du même composé FeR_3 .

Les solutions de FeR_3 dans le tétrachlorure peuvent s'obtenir également par extraction à partir de la phase aqueuse : la courbe de la figure 23 représente les variations de la densité optique de la phase non aqueuse en fonction du pH de la phase aqueuse après extraction. Le domaine de pH où l'extraction est maximum correspond sensiblement au domaine où le complexe FeR_3 se forme quantitativement : l'extraction renforce donc peu la stabilité de ce complexe ; cependant à pH 9,1 en solution aqueuse FeR_3 se détruit pour donner $\text{Fe}(\text{OH})_3$, tandis qu'une solution de FeR_3 dans le tétrachlorure ne peut être extraite par de l'eau à pH 9,1 ; il faut atteindre pH 9,5 pour commencer à faire passer FeR_3 du tétrachlorure dans l'eau sous forme de $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

5.4.2. Etude de la stabilité du complexe FeR_3 . — Calcul de la constante K_3 à partir de la constante de dissociation du complexe $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$. — L'addition d'ions oxaliques à une solution colorée de FeR_3 provoque une diminution de la densité optique. En effet une partie du fer ferrique est complexé sous forme d'ions $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$ au détriment du complexe FeR_3 . Il est possible de se placer dans des

conditions telles que la concentration des autres complexes FeC_2O_4^+ et $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2^-$ soit négligeable. Considérons une solution où la concentration totale du fer est $2 \cdot 10^{-4}$, celle de l'oxalate $2 \cdot 10^{-3}$, le pH étant amené à 7. Dans ces conditions le fer ne précipite pas, nous savons que $\text{Fe}^{3+} \leq \frac{s}{|\text{OH}^-|^3}$, s étant le produit de solubilité de l'hydroxyde

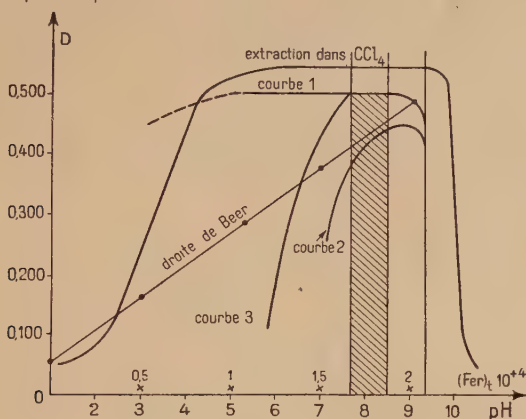


Fig. 23. — Courbe d'extraction de FeR_3 ($\text{R} = \text{CH}_3 - \text{CO} - \text{CH} = \text{C}(\text{CH}_3) - \text{CO} -$) dans le tétrachlorure. $D_{\text{CCl}_4} = f(\text{pH de la phase aqueuse})$.

Droite de Beer. $D = f(\text{Fer total})$ en présence d'un excès d'acétylacétone.

Courbe (1) : $D = f(\text{pH})$. $\text{Fer} = 2 \cdot 10^{-4} \text{ M}$; Acétylacétone = $2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$; Oxalate = 0.

Courbe (2) : $D = f(\text{pH})$. $\text{Fer} = 2 \cdot 10^{-4} \text{ M}$; Acétylacétone = $2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$; Oxalate = $2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$.

Courbe (3) : $D = f(\text{pH})$. $\text{Fer} = 2 \cdot 10^{-4} \text{ M}$; Acétylacétone = $2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$; Oxalate = $2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$.

ferrique; ainsi $\text{Fe}^{3+} \leq 10^{-16}$ et $(\text{C}_2\text{O}_4)^{2-} \neq 2 \cdot 10^{-3}$. D'après les constantes de dissociation des deux premiers complexes (p. 591 et p. 594) nous savons que :

$$(\text{FeC}_2\text{O}_4^+) \leq \frac{|\text{Fe}^{3+}| |\text{C}_2\text{O}_4^{2-}|}{10^{-9,4}} = 10^{-9,3}$$

$$(\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2^-) \leq \frac{|\text{Fe}^{3+}| |\text{C}_2\text{O}_4^{2-}|^2}{10^{-16,2}} = 10^{-3,2}.$$

Par ailleurs, la diminution de la densité optique lors de l'addition d'oxalate indique que la concentration du fer disparu est de l'ordre de 10^{-4} : la concentration des deux premiers complexes est bien négligeable devant celle du troisième complexe $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$. Comme l'absorption de ce complexe est négligeable à ces concentrations pour

la bande de longueur d'onde utilisée (écran 11 Jouan $\lambda_m = 440 \text{ m}\mu$), la densité optique de la solution ne dépendra que de la concentration du complexe FeR_3 .

La différence de densité optique existant entre une solution contenant le complexe FeR_3 seul et la même solution contenant en plus une quantité connue d'ions oxaliques, permet de connaître la concentration des ions $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$ formés dans ce dernier cas. D'après l'équation (1) : $K'_3 = \frac{|\text{Fe}^{3+}| |\text{C}_2\text{O}_4^{2-}|^3}{|\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}|}$ où tous les termes sont alors connus, nous pouvons calculer la concentration des ions Fe^{3+} libres dans la solution ; dans les méthodes précédentes, nous atteignons cette grandeur par la valeur du pH de précipitation de l'hydroxyde ferrique.

Calcul de la constante K_3 . — Nous disposons de 7 équations à 8 inconnues :

$$(\text{Fe}^{3+}), (\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}), (\text{C}_2\text{O}_4^{2-}), (\text{R}^-), (\text{HR}), (\text{FeR}_3), K_3, \text{ et } a_3 :$$

a_3 est déterminé au préalable par l'étalonnage de la droite $D = a_3(\text{FeR}_3)$ (voir p. 637). Il reste donc 7 inconnues et les 7 équations suivantes :

$$(\text{Fe})_{\text{initial}} = (\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}) + (\text{FeR}_3) = 10^{-4} \quad (1)$$

$$D = a_3(\text{FeR}_3). \quad (2)$$

$$\frac{|\text{Fe}^{3+}| |\text{C}_2\text{O}_4^{2-}|^3}{|\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}|} = K'_3 \quad (3)$$

$$\frac{|\text{Fe}^{3+}| |\text{R}^-|^3}{|\text{FeR}_3|} = K_3 \quad (4)$$

ou en éliminant Fe^{3+} entre (3) et (4) :

$$K_3 = \frac{|\text{R}^-|^3}{|\text{C}_2\text{O}_4^{2-}|^3} \frac{|\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}|}{|\text{FeR}_3|} K'_3 \quad (4')$$

$$(\text{R}^-) + (\text{HR}) = (\text{HR})_{\text{initial}} - 3(\text{FeR}_3) \quad (5)$$

avec :

$$(\text{HR})_i = 10^{-3}$$

$$(\text{HR}) = |\text{R}^-| \frac{|\text{H}^+|}{10^{-9}} \quad (6)$$

$$(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) = (\text{C}_2\text{O}_4^{2-})_{\text{initial}} - 3(\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}) \quad (7)$$

avec :

$$(\text{C}_2\text{O}_4^{2-})_i = 10^{-3}.$$

L'équation (2) nous donne (FeR_3) :



L'équation (4') nous donne alors la valeur de K_3 :

$$K_3 = \frac{(\text{R}^-)^3 (\text{FeC}_2\text{O}_4)_3^{3-}}{(\text{C}_2\text{O}_4^{2-})^3 (\text{FeR}_3)} \frac{\gamma_{\text{R}^-}^3 \gamma_{\text{C}_3}}{\gamma_{\text{C}_2\text{O}_4}^3} K'_3.$$

Nous avons $K'_3 = 10^{-20,2}$ (voir p. 591).

γ , coefficient d'activité est de la forme $10^{-\alpha\sqrt{I}}$ où α est une fonction de la force ionique I .

Le terme $\frac{\gamma_{\text{R}^-}^3 \gamma_{\text{C}_3}}{\gamma_{\text{C}_2\text{O}_4}^3} = \frac{10^{-3\alpha} 10^{-9\alpha}}{10^{-4\alpha \times 3}} = 1$ quelle que soit la force ionique.

Les résultats sont groupés dans le tableau suivant :

pH	(D)	$(\text{R}^-) = \frac{ \text{R}^- }{\gamma_{\text{R}^-}}$	$(\text{C}_2\text{O}_4^{2-})$	(FeR_3)	$\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$	K_3
7,00	390	$10^{-4,77}$	$10^{-2,70}$	$10^{-3,84}$	$10^{-4,36}$	$10^{-26,95}$
7,22	441	$10^{-4,58}$	$10^{-2,69}$	$10^{-3,75}$	$10^{-4,66}$	$10^{-26,78}$
7,40	452	$10^{-4,40}$	$10^{-2,68}$	$10^{-3,74}$	$10^{-4,93}$	$10^{-26,55}$

$$10^{-26,55} \leq K_3 \leq 10^{-26,95}$$

$$K_3 = (2 \pm 0,9) \cdot 10^{-27}.$$

Etalonnage de la courbe $D = f(\text{FeR}_3) = a_3(\text{FeR}_3)$ (fig. 23). — Le complexe FeR_3 est entièrement formé à partir de pH 6 (voir p. 634) dans les conditions expérimentales suivantes :

$$(\text{Fe}^{3+})_t = 5 \cdot 10^{-5}; \quad (\text{HR})_t = 5 \cdot 10^{-4} \quad \text{avec} \quad \frac{(\text{HR})}{(\text{Fe}^{3+})} = 10.$$

Dans ces conditions :

$$(\text{FeR}_3) = (\text{Fe}^{3+})_t.$$

Nous avons fait varier la concentration initiale du fer en maintenant le rapport $\frac{(\text{HR})}{(\text{Fe}^{3+})}$ égal à 10, le pH égal à 6,1 et la force ionique égale à 0,08. Nous avons mesuré la densité optique de chacun de ces essais, en fonction du temps et fait varier le pH de 6,1 à 8,5 pour l'un de ces essais. Les résultats sont groupés dans le tableau suivant :

	Fe ³⁺ · 10 ⁻⁴	D pH 6,1	D après 24 h.	D pH 7	D pH 8	D pH 8,5
Ecran II appareil Jouan.	2	0,483	0,482	0,483	0,483	0,482
	1,5	0,377	0,377	0,377	0,377	0,377
	1	0,272	0,272	0,272	0,272	0,272
	0,5	0,165	0,152	0,163	0,163	0,163
	0	0,058	0,058	0,058	0,058	0,058

La courbe $D = f(\text{FeR}_3)$ tracée figure 23, est une droite de pente $a_3 = 2,125$ à pH 6,1. La coloration est stable pendant au moins 24 heures sauf pour la solution la plus diluée. Enfin entre pH 6,1 et 8,5 nous retrouvons la même densité optique ; ceci correspond au palier des courbes I et II de la figure 17. Les points sont parfaitement alignés, il est donc facile d'utiliser cette droite pour connaître la concentration du complexe FeR_3 dans une solution.

5.4.2.1. *Calcul d'erreur relatif à la constante K_3 .* — D'après l'équation (4') de la page 636, nous avons :

$$\frac{dK_3}{K_3} \leq \frac{3dR^-}{R^-} + \frac{3dC_2O_4^{2-}}{C_2O_4^{2-}} + \frac{d\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}}{\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}} + \frac{d\text{FeR}_3}{\text{FeR}_3} + \frac{dK'_3}{K'_3}.$$

Les quatre premiers termes dépendent de la précision des déterminations colorimétriques, le dernier terme dépend essentiellement de la précision avec laquelle on connaît la constante de dissociation du complexe $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$. Par conséquent, les résultats expérimentaux doivent avoir entre eux un écart au plus égal à celui que permet l'inégalité :

$$\frac{dK_3}{K_3} \leq \frac{3dR^-}{R^-} + \frac{3dC_2O_4^{2-}}{C_2O_4^{2-}} + \frac{d\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}}{\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}} + \frac{d\text{FeR}_3}{\text{FeR}_3}.$$

En admettant que :

$$\frac{d\text{FeR}_3}{\text{FeR}_3} = \frac{d\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}}{\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}} \leq 1 \text{ o/o}$$

et sachant que :

$$(\text{R}^-) = \frac{(\text{HR})}{\text{H}^+} K_{ac}$$

soit :

$$dR^-/R^- = d(\text{HR})/(\text{HR}) + dpH,$$

il est facile de calculer dK_3/K_3 .

Il n'est pas possible d'assurer la reproductibilité du pH dans tous les essais à mieux de 0,06 unité, soit $dpH = 6 \text{ o/o}$. L'erreur due au pH se monte donc au total à $3dpH = 18 \text{ o/o}$. $d(\text{HR})/(\text{HR})$ se calcule à partir de l'équation :

$$(\text{HR}) = (\text{HR})_t - 3(\text{FeR}_3).$$

Nous trouvons $3d(\text{HR})/(\text{HR}) \leq 4,5$ o/o. L'erreur sur l'oxalate est identique, celle due aux variations de la force ionique reste inférieure à 2 o/o, d'où :

$$dK_3/K_3 \leq (18 + 4,5 + 4,5 + 1 + 1 + 2 \text{ o/o}) = 31 \text{ o/o}$$

d'où $dK_3 \leq 2,8 \times 0,31 \cdot 10^{-27} = 0,9 \cdot 10^{-27}$ ce qui justifie les écarts expérimentaux.

Mais la valeur réelle de K_3 peut être entachée d'une erreur systématique due à l'inexactitude de la valeur de K'_3 (voir p. 591). Ceci est l'inconvénient de toutes les méthodes indirectes. Par contre la stabilité relative des deux complexes FeR_3 et $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$ est déterminée sans erreur systématique :

$$\frac{dK_3/K'_3}{\frac{K_3}{K'_3}} \leq 31 \text{ o/o.}$$

Le rapport des constantes $\frac{K_3}{K'_3}$ permet de prévoir, lors du mélange d'ions Fe^{3+} avec un excès d'oxalate et d'acétylacétone le pourcentage de chacun des complexes formés. En particulier, il est possible de calculer le $p\text{H}$ et la concentration d'acétylacétone nécessaire pour que dans une solution ferri-oxalique tout le fer passe à l'état de FeR_3 à ϵ o/o près ; ce qui revient à préciser les conditions dans lesquelles on peut réaliser le dosage colorimétrique du fer ferrique en présence d'oxalate. Nous avons retrouvé expérimentalement ces conditions.

5.4.2.2. *Dosage des ions ferriques en présence d'oxalates.* — Nous cherchons à savoir s'il est possible de doser le fer ferrique par colorimétrie du complexe FeR_3 en présence d'un excès d'oxalate (le rapport $\frac{\text{oxalate}}{\text{fer}}$ restant inférieur à 10).

Comparons les courbes $D = f(p\text{H})$ correspondant aux deux solutions ferri-acétylacétoniques suivantes :

$$\begin{array}{lll} (\text{Fe})_t = 2 \cdot 10^{-4} & (\text{HR})_t = 2 \cdot 10^{-3} & (\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) = 0 \text{ courbe 1} \\ (\text{Fe})_t = 2 \cdot 10^{-4} & (\text{HR})_t = 2 \cdot 10^{-3} & (\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) = 2 \cdot 10^{-3} \text{ courbe 2.} \end{array}$$

Nous voyons sur la figure 23, que dans aucun domaine de $p\text{H}$ la densité optique de la couche 1 n'atteint celle du palier de la courbe 2 ; il faut aller jusqu'à $p\text{H}$ 9 pour avoir une même densité optique en présence et en l'absence d'oxalate. Mais à ce $p\text{H}$ le complexe n'est pas stable en fonction du temps, il se décompose en $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Ceci revient à dire que le complexe $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$ ne se forme en quantité négligeable qu'à un $p\text{H}$ où le complexe FeR_3 lui-même est détruit par l'hydroxyde. Nous pouvons espérer qu'un plus grand excès d'acétylacétone déplace le domaine de $p\text{H}$ où le complexe oxalique se forme en quantité négligeable vers les milieux plus acides.

La courbe (3) $D = f(pH)$ qui correspond aux concentrations suivantes :

$$(\text{Fer})_t = 2 \cdot 10^{-4} \quad (\text{HR})_t = 2 \cdot 10^{-2} \quad \text{et} \quad (\text{C}_2\text{O}_4^{2-})_t = 2 \cdot 10^{-3}$$

nous montre qu'entre pH 7,75 et 8,5 le fer est entièrement complexé sous forme de FeR_3 même en présence de dix fois plus d'oxalate que de fer. Le dosage est donc possible dans ces conditions.

MODE OPÉRATOIRE (utilisation du photocolorimètre Jouan à écran (écran 11)). — Il faut diluer la solution jusqu'à ce que la concentration du fer soit environ 10^{-4} M, ajouter de l'acétylacétone jusqu'à ce que sa concentration soit environ 10^{-2} M et neutraliser avec de la soude pour amener le pH entre 7,8 et 8,5. La densité optique de la solution, reportée sur une droite de Beer étalonnée, indique directement la concentration du fer ferrique.

5.5. Résultats obtenus par spectrophotométrie.

Les ions Fe^{3+} forment avec les anions N_3^- en milieu acide le complexe FeN_3^{2+} , coloré en rouge ($\lambda = 460 \text{ m}\mu$). La constante de stabilité de ce complexe est $k_1 = \frac{|\text{Fe}^{3+}| |\text{N}_3^-|}{|\text{FeN}_3^{2+}|} = 10^{-5,3}$.

Les ions Fe^{3+} donnent avec l'acétylacétone trois complexes FeR^{2+} , FeR_2^+ , FeR_3 ($\text{R} = \text{CH}_3\text{CO} - \text{CH} = \text{C} - \text{O}^-$) (35). Il est possible

d'obtenir le complexe FeR^{2+} seul en solution acide : la coloration est rouge-violet ($\lambda_{\text{max}} = 485 \text{ m}\mu$). Le composé FeR_3 existe seul en milieu alcalin, son maximum d'absorption a lieu à une longueur d'onde $\lambda = 440 \text{ m}\mu$; ce composé est extractible dans le tétrachlorure et le chloroforme. La grande stabilité de ce complexe en milieu alcalin permet le dosage des ions ferriques en présence d'oxalate.

Les constantes de dissociation des trois complexes sont :

$$k_1 = \frac{|\text{Fe}^{3+}| |\text{R}^-|}{|\text{FeR}^{2+}|} = 10^{-11,4}$$

$$K_2 = \frac{|\text{Fe}^{3+}| |\text{R}^{-2}|}{|\text{FeR}_2^+|} = 10^{-22,4}$$

$$K_3 = \frac{|\text{Fe}^{3+}| |\text{R}^{-3}|}{|\text{FeR}_3|} = 10^{-26,7}$$

Remarque. — Notre étude aurait pu être plus poussée si nous avions disposé d'un appareil plus stable et plus sélectif que le spectrophotomètre Jouan à réseau. Nous n'avons pu utiliser que très peu de temps l'appareil Beckman mis à notre disposition par le Commissariat à l'Energie Atomique.

La méthode spectrophotométrique nous a permis néanmoins d'analyser de la façon la plus précise les complexes colorés du fer ferrique avec l'acide azothydrique et l'acétylacétone. Elle s'est révélée la plus fructueuse de toutes les méthodes instrumentales utilisées ici.

CONCLUSION

En résumé nous avons apporté à l'étude du comportement de l'ion ferrique à l'égard des anions chlorures, azotures, oxalates, acétylacétonates, les précisions suivantes :

L'étude potentiométrique de solutions ferrichlorhydriques montre que l'ion FeCl^{2+} est peu stable; les ions Fe^{3+} ne sont complexés efficacement par les ions Cl^- qu'en présence d'un grand excès de ceux-ci.

Le complexe FeN_3^{2+} coloré en rouge se révèle moins intéressant que le complexe FeSCN^{2+} pour la détection du fer ferrique, car sa coloration diminue en milieu acide et la stabilité à l'air et à la lumière des complexes supérieurs existant en milieu alcalin est moindre que celle des ions $\text{Fe}(\text{SCN})_m^{(3-m)-}$.

Nous avons mis en évidence l'existence des complexes FeC_2O_4^+ et $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2^-$ coloré en jaune et du complexe $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$ coloré en vert. La formule et la constante de dissociation du troisième complexe concordent avec celle de Lingane⁽⁴⁸⁾.

Nous avons également décelé la présence des complexes FeR^{2+} , FeR_2^+ , FeR_3 ($\text{R}^- = \text{CH}_3\text{COCH} = \text{C} - \text{O}^-$). Ces composés ferri-acétyl-



acétoniques correspondent aux corps FeR_3 , FeR_2Cl , FeRCl_2 , trouvés dans le toluène par Hantsch et Desch⁽¹⁰⁾. Les courbes d'absorption $D = f(\lambda)$ des complexes FeR^{2+} et FeR_3 ont pu être obtenues. La grande stabilité et la forte absorption dans le visible du complexe FeR_3 permet le dosage colorimétrique du fer en présence d'oxalates et de nombreux anions complexant le fer ferrique. L'extraction par le tétrachlorure ou le chloroforme permet également de séparer quantitativement le fer d'autres éléments.

Ces résultats ont été obtenus en utilisant différentes méthodes instrumentales qui ne présentent pas toutes un intérêt identique mais qui nous ont permis de recouper nos résultats.

(Laboratoire de M. le Professeur CHARLOT,
Ecole Supérieure de Physique et Chimie).

EXTRACTION DE QUELQUES ACIDES ET SELS PAR DES SOLVANTS PEU MISCIBLES A L'EAU, EN PARTICULIER LES ALCOOLS APPLICATION A LA PRÉPARATION DES PERRHÉNATES ALCALINS A PARTIR DE CONCENTRÉS DE MOLYBDÈNE

Par S. TRIBALAT

SOMMAIRE. — Etude comparée de l'extraction des principaux acides et de quelques sels par des solvants variés en particulier les alcools. Influence favorable d'un excès d'ions H^+ sur cette extraction.

Etant donnée la possibilité d'extraire quantitativement l'acide perrhénique en milieu acide, on propose une application des résultats obtenus à la préparation des perrhénates alcalins à partir de concentrés de molybdène.

INTRODUCTION

Avant d'isoler le rhénium présent dans des concentrés contenant surtout du molybdène, il est en général nécessaire de séparer ce dernier; la précipitation du phosphomolybdate d'ammonium a été souvent utilisée. Quel que soit le réactif choisi pour éliminer le molybdène, une partie du rhénium est perdue par entraînement sur les précipités.

La séparation directe d'un composé de rhénium serait beaucoup plus avantageuse. Il est possible, par exemple, d'isoler le perrhénate de tétraphénylarsonium par extraction ou précipitation (1), mais cette méthode, utile pour l'analyse, est trop onéreuse pour l'obtention du métal.

Le travail décrit ci-dessous a permis la mise au point d'un procédé simple de séparation du rhénium à partir de concentrés de molybdène; la séparation est réalisée par extraction de l'acide perrhénique

en milieu acide, au moyen de certains alcools dans des conditions telles que l'extraction du molybdène soit réduite au minimum.

Pour essayer de généraliser et d'interpréter les résultats obtenus, nous avons étudié, parallèlement à l'extraction de l'acide perrhénique, l'extraction de quelques autres acides et de certains sels.

Nous avons tenté de classer tous les résultats expérimentaux dans le cadre de ceux que la loi d'action de masse permet de prévoir d'après la nature des équilibres. Cependant certains phénomènes restent partiellement inexplicables.

I. — EXTRACTION D'UN COMPOSÉ AC PAR UN SOLVANT PEU MISCIBLE A L'EAU. INFLUENCE D'UN EXCÈS DE CATIONS C^+

Nous désignerons par F le coefficient d'extraction, égal au rapport des concentrations à l'équilibre du composé AC dans le solvant et dans l'eau :

$$F_{AC} = \frac{|\text{concentration totale de AC}|_s}{|\text{concentration totale de AC}|_{aq}}.$$

Nous ne ferons pas figurer les coefficients d'activité dans les formules, leurs valeurs étant inconnues dans les solvants. D'autre part, il est impossible, sans déplacer les équilibres, de maintenir la force ionique constante au cours de ces essais d'extraction.

1° Le composé AC existe à l'équilibre
à l'état de molécules dans l'eau et dans le solvant.

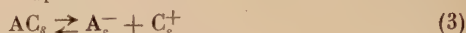


Le coefficient F doit rester constant quelle que soit la concentration de AC.

Influence d'un excès d'ions C^+ . — Les ions C^+ n'interviennent pas dans l'équilibre, donc F demeure constant.

Exemple. — EXTRACTION DE L'ACIDE ACÉTIQUE PAR L'ALCOOL ISO-AMYLIQUE: $F \sim 1$, courbe 1, fig. 1. (Puisque F est constant il n'y a pas de molécules associées $(CH_3CO_2H)_n$ dans le solvant). — Un excès d'acide sulfurique est sans influence sur l'extraction. L'acide acétique, très peu dissocié dans l'eau aux concentrations étudiées ($\alpha < 0,03$ pour $c > 10^{-2} M$), l'est vraisemblablement moins encore dans l'alcool iso-amylique.

2° Le composé AC est, à l'équilibre, ionisé dans l'eau et plus ou moins ionisé dans le solvant.



en désignant par F_0 le rapport $\frac{(A^-)_s}{(A^-)_{aq}}$ qui est constant d'après (2) et (3) lorsque le composé AC est seul présent et en désignant par K la constante de l'équilibre (2) :

$$K = \frac{|A^-|_{aq} |C^+|_{aq}}{|AC|_s}$$

on obtient :

$$F = F_0 + \frac{|AC|_s}{|A^-|_{aq}} = F_0 + \frac{|C^+|_{aq}}{K}$$

la constante de dissociation dans le solvant étant :

$$K_s = KF_0^2.$$

Le coefficient d'extraction du composé AC pur est proportionnel à la concentration des cations C^+ dans l'eau à l'équilibre.

Cas particulier. — L'ionisation de AC dans le solvant est négligeable, F_0 est pratiquement nul et :

$$F = \frac{|C^+|_{aq}}{K}.$$

Cette dernière relation demeure en présence d'un excès d'ions communs C^+ .

Exemples. — a) EXTRACTION DES ACIDES PERRHÉNIQUE ET PERCHLORIQUE PAR LA MÉTHYLISOBUTYLÉTONE. — Le coefficient d'extraction est proportionnel à la concentration de l'acide dans la phase aqueuse à l'équilibre.

La droite $F = f(H^+)_{aq}$ passe par l'origine ; F_0 est nul. Il semble donc que ces acides ne soient pas sensiblement dissociés dans la méthylisobutylcétone. Ce résultat a été vérifié par conductimétrie dans le cas de l'acide perchlorique. On trouve pour la constante de dissociation une valeur de l'ordre de $3 \cdot 10^{-6}$ pour une teneur du solvant en eau de 1 o/o en volume.

La pente de la droite $F = f(H^+)_{aq}$ permet de calculer la constante de l'équilibre (2). On trouve :

$$K_{ReO_4H} \sim 3$$

$$K_{ClO_4H} \sim 6.$$

b) EXTRACTION DE L'ACIDE THIOCYANIQUE PAR LA MÉTHYLISOBUTYL-CÉTONE EN PRÉSENCE D'UN EXCÈS D'ACIDE PERCHLORIQUE. — Le coefficient d'extraction de l'acide thiocyanique est proportionnel à la concentration des ions H^+ dans la phase aqueuse à l'équilibre. L'acide thiocyanique est beaucoup extrait. On trouve en particulier $F_{SCNH} = 11$ lorsque $(H^+)_{aq} = 1,5$. Comme précédemment la courbe $F = f(H^+)_{aq}$ est une droite qui passe par l'origine. L'acide thiocyanique lui aussi ne serait pas ionisé dans la méthylisobutylcétone.

La constante de l'équilibre (2) est :

$$K_{SCNH} \sim 0,13.$$

3° Le composé AC est ionisé dans l'eau, dans le solvant il existe à l'état de molécules AC en équilibre avec des molécules associées $(AC)_n$.

On a les deux équilibres :



avec :

$$K = \frac{(A^-)_{aq}(C^+)_{aq}}{(AC)_s} \quad k = \frac{[(AC)_n]_s}{(AC)_s^n}$$

$$F = \frac{(AC)_s + n[(AC)_n]_s}{(A^-)_{aq}} = \frac{(C^+)_{aq}}{K} + \frac{nk}{K^n} (A^-)_{aq}^{n-1} (C^+)_{aq}^n$$

en l'absence d'ions communs en excès $(A^-)_{aq} = (C^+)_{aq}$:

$$F = \frac{(C^+)_{aq}}{K} + \frac{nk}{K^n} (C^+)_{aq}^{2n-1}.$$

Le coefficient F augmente plus vite que s'il n'y avait pas association de molécules dans le solvant.

Exemple. — EXTRACTION DU CHLORURE DE TÉTRAPHÉNYLPHOSPHONIUM PAR LE CHLOROFORME (2). — Le sel est ionisé dans l'eau en $(C_6H_5)_4P^+$ et Cl^- . Dans le solvant en milieu dilué (c initial $< 5 \cdot 10^{-3}$) il n'y a que des molécules $(C_6H_5)_4P^+Cl^-$. La détermination du coefficient d'extraction permet alors de trouver $K \sim 4 \cdot 10^{-2}$. Si on construit ensuite — pour les concentrations initiales supérieures à $5 \cdot 10^{-3}$ — la courbe $\log \left[F - \frac{(C^+)_{aq}}{K} \right] = f[\log (C^+)_{aq}]$, on obtient une droite dont la pente est égale à 3. La valeur du degré d'association n est donc de 2.

On trace alors la droite $F - \frac{(C^+)_{aq}}{K} = f(C^+)_{aq}^3$ dont la pente est égale

à $\frac{2k}{K^2}$, ce qui permet de déterminer la valeur de la constante d'association $k \sim 30$.

4° Le composé AC est à l'équilibre, ionisé dans l'eau et dans le solvant.



C'est un cas particulier du paragraphe 2, $(AC)_s$ est nul.

$$\frac{(A^-)_s(C^+)_s}{(A^-)_{aq}(C^+)_{aq}} = K \quad (5)$$

en l'absence d'un excès d'ions communs le coefficient d'extraction $F = \sqrt{K}$ doit être constant quelle que soit la concentration de AC.

Influence d'un excès de cations C^+ . — Le composé $A'C$ porteur de l'excès de cations C^+ est supposé lui aussi ionisé dans l'eau et dans le solvant.

Soit la formule générale tirée de la relation (5): $F_{AC} = K \frac{(C^+)_{aq}}{(C^+)_s}$, considérons deux cas particulièrement simples :

a) $A'C$ est si peu extrait que l'on peut négliger sa concentration dans le solvant devant celle de AC. — On confond alors $(C^+)_s$ et $(A^-)_s$: d'où :

$$cF^2 - (C^+)_{aq}KF - (C^+)_{aq}K = 0$$

c étant la concentration totale de AC.

Et si F est assez petit devant 1 :

$$F^2 = \frac{K}{c} \mid C^+ \mid_{aq}. \quad (6)$$

Dans ce cas le coefficient d'extraction dépend à la fois de la concentration initiale du composé AC à extraire et de celle des cations C^+ présents dans la phase aqueuse à l'équilibre. $(C^+)_{aq}$ peut être confondu avec la concentration initiale du composé $A'C$ puisque l'extraction de ce dernier est négligeable.

Exemple — EXTRACTION DES PERRHÉNATES ALCALINS PAR L'ALCOOL ISOAMYLIQUE. — Nous avons déterminé les valeurs des coefficients d'extraction des perrhénates de potassium, sodium et ammonium purs en fonction de la concentration de ces sels. Le coefficient F est faible et reste sensiblement constant. L'extraction s'effectue donc d'après l'équilibre (4).

Nous avons vérifié dans le cas des perrhénates de potassium et d'ammonium que le coefficient F était égal, en particulier, au rapport des solubilités de chaque sel dans les deux solvants.

On trouve :

$$\begin{aligned} K_{\text{ReO}_4\text{K}} &= F^2 \sim 2.10^{-4} \\ K_{\text{ReO}_4\text{Na}} &= F^2 \sim 5.10^{-5} \\ K_{\text{ReO}_4\text{NH}_4} &= F^2 \sim 5.10^{-6}. \end{aligned}$$

Influence d'un excès de cations K^+ sur l'extraction du perrhénate de potassium. — L'extraction du perrhénate de potassium ($c = 1/2 \cdot 10^{-2} \text{ M}$) a été réalisée en présence d'un grand excès de chlorure ou de sulfate de potassium $1/2 \cdot 10^{-1} \text{ M}$ et 10^{-1} M . Nous avons vérifié que chacun de ces deux sels est si peu extrait que sa concentration à l'équilibre dans l'alcool isoamylique est faible devant celle du perrhénate de potassium.

On obtient pour K la valeur $1,3 \cdot 10^{-4}$ en utilisant la relation (6), au lieu de $2 \cdot 10^{-4}$ lorsqu'on extrait le sel pur. La concordance des résultats est bonne, surtout si on considère que la force ionique dans l'eau est très grande quand on opère en présence d'un grand excès d'ions K^+ .

Si on pouvait tenir compte de cet effet on trouverait pour K une valeur plus grande qui serait donc plus proche de $2 \cdot 10^{-4}$.

REMARQUE. — L'accroissement de la force ionique dans la phase aqueuse agit sur F en sens inverse de l'ion commun. Il n'y a donc pas possibilité de confondre les deux effets.

b) *Dans le solvant la concentration du composé $A'C$ extrait est grande devant celle de AC .* — Dans la formule générale tirée de la relation (5) :

$$F_{AC} = K \frac{(C^+)_{aq}}{(C^+)_s}$$

si l'excès de $A'C$ est assez grand, on peut confondre $\frac{(C^+)_{aq}}{(C^+)_{aq}}$ avec $F_{A'C}$, coefficient d'extraction de $A'C$, ce qui donne :

$$F_{AC} = \frac{K}{F_{A'C}}. \quad (7)$$

Le coefficient d'extraction F_{AC} du corps étudié est inversement proportionnel à celui du porteur de l'excès de cation. $F_{A'C}$ étant constant d'après (5), F_{AC} doit l'être aussi mais sa valeur dépend de la nature de l'anion A'^- .

Exemples. — EXTRACTION DES ACIDES FORTS PAR DES ALCOOLS
(fig. 1). — Les cas étudiés sont les suivants : extraction de :

- l'acide perrhénique par l'alcool isoamylique : courbe (2);
- l'acide perrhénique par l'alcool benzylique : courbe (3);
- l'acide perchlorique par l'alcool isoamylique : courbe (4);
- l'acide perchlorique par l'alcool benzylique : courbe (5);
- l'acide perchlorique par l'alcool octylique : courbe (6);
- l'acide nitrique par l'alcool isoamylique : courbe (7);
- l'acide chlorhydrique par l'alcool isoamylique : courbe (8);
- l'acide chlorhydrique par l'alcool octylique : courbe (9);
- l'acide sulfurique par l'alcool isoamylique : courbe (10);
- l'acide sulfurique par l'alcool benzylique : courbe (11);
- l'acide sulfurique par l'alcool octylique : courbe (12).

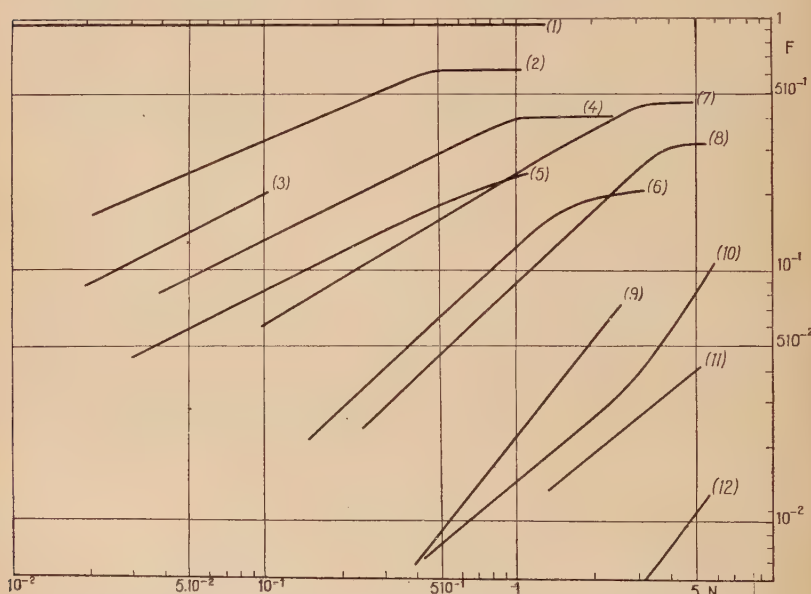


Fig. 1. — Coefficient d'extraction des acides purs par les alcools en fonction de la concentration initiale de l'acide en normalités.

Pour tous les acides purs étudiés le coefficient d'extraction croît régulièrement avec la concentration jusqu'en milieu assez concentré où ce coefficient semble atteindre une valeur constante. L'équilibre (4) $A_{aq}^- + C_{aq}^+ \rightleftharpoons A_s^- + C_s^+$ ne rendrait donc pas compte des phénomènes. Nous avons cependant vérifié que les acides existaient à l'état ionisé dans l'eau et dans l'alcool à l'équilibre : les courbes représentant la valeur de la conductibilité en fonction de la concentration permettent

de considérer les acides perchlorique et chlorhydrique comme pratiquement dissociés dans l'alcool isoamylique à 3 et 6 o/o d'eau, ceci jusqu'à une concentration de l'ordre de 0,2-0,5 N. Nous avons ensuite contrôlé l'ionisation totale de l'acide perchlorique dans l'eau saturée d'alcool isoamylique par des mesures de solubilité ;

On agite un poids connu de perchlorate de potassium avec des volumes égaux d'alcool isoamylique et d'eau contenant des quantités variables d'acide perchlorique. Le perchlorate étant très peu soluble dans l'alcool, le poids de précipité non dissous permet de connaître la solubilité de ce sel dans l'eau saturée d'alcool. On a :

$$\begin{aligned} |K^+|_{aq} |ClO_4^-|_{aq} &= s \\ |K^+|_{aq} &= \frac{\text{poids de } ClO_4K \text{ dissous par litre}}{138,5} \\ |ClO_4^-|_{aq} &= |H^+|_{aq} + |K^+|_{aq}. \end{aligned}$$

On dose donc l'acidité de la phase aqueuse après extraction. Les produits de solubilité apparents ainsi obtenus sont comparés avec ceux trouvés lorsqu'on remplace l'acide perchlorique par l'acide chlorhydrique, de façon à conserver sensiblement la même force ionique en supprimant l'effet de l'ion commun. Aux erreurs expérimentales près, les produits de solubilité sont les mêmes ($s \sim 1,6 \cdot 10^{-2}$ pour $|H^+|_{aq} = 0,4$ N).

De ce qui précède nous concluons donc que l'acide perchlorique est ionisé dans l'eau et dans l'alcool réciproquement saturés, au moins dans le domaine des faibles concentrations. Or, c'est dans ce domaine que le coefficient F ne garde pas la valeur constante qu'imposerait l'équilibre (4) tel qu'il est écrit plus haut. Cet équilibre ne fait pas intervenir la solvation. Si l'on pouvait supposer que l'un au moins des ions présents est solvaté différemment dans les deux phases, il faudrait faire intervenir les concentrations de l'eau et du solvant dans l'expression de la loi d'action de masse. Le coefficient de partage dépendrait alors des concentrations de l'eau et de l'alcool libres. Bien que la concentration apparente de l'eau dans les alcools augmente beaucoup avec l'acidité on ne peut rien conclure au sujet de la concentration vraie.

Etant donné qu'en milieu très acide les deux phases tendent vers la miscibilité, on pourrait peut-être penser, qu'à partir d'une certaine acidité, c'est-à-dire, d'une certaine teneur en eau de la phase alcool, les ions sont solvatés de la même manière dans les deux phases. La relation (5) s'appliquerait alors et le coefficient d'extraction serait constant.

Ceci expliquerait le fait que le coefficient F des acides forts, après avoir régulièrement augmenté avec la concentration finit par tendre vers une limite. Les solvations des ions, d'abord différentes dans les deux phases, deviendraient identiques aux fortes concentrations.

La valeur limite de F serait atteinte d'autant moins vite que l'acide est moins extrait ; on observe ainsi, dans le cas de l'acide sulfurique qui est peu extrait, que le coefficient F n'atteint pas de valeur limite.

REMARQUE. — L'augmentation de F avec la concentration ne semble pas pouvoir être expliquée par la différence entre les coefficients d'activité des ions dans les deux phases ; en effet certaines courbes ont été prolongées jusqu'en milieu assez dilué et on n'observe pas une variation de F moins importante qu'en milieu concentré.

Influence d'un excès d'ions H^+ sur l'extraction des acides par les alcools. — On retrouve les anomalies observées dans le cas de l'extraction des acides purs. La présence d'un excès d'ions H^+ favorise d'abord beaucoup l'extraction, la relation (7) n'est pas vérifiée.

Sur la figure 2 sont portées, en fonction de l'acidité de la phase aqueuse à l'équilibre, les valeurs du coefficient d'extraction de l'acide perrhénique par les alcools isoamylique (courbes 1), benzylique (courbe 2), octylique (courbe 3). On a représenté aussi l'extraction de l'acide perchlorique par l'alcool isoamylique (courbe 4). Pour toutes ces courbes, sauf 1b et 1c, l'excès d'ions H^+ a été introduit sous forme d'acide sulfurique.

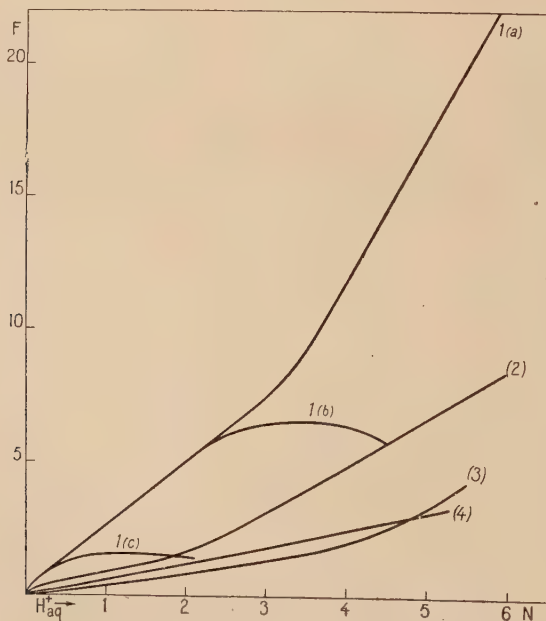


Fig. 2. — Coefficient d'extraction des acides par les alcools en fonction de l'excès d'ions H^+ présents dans la phase aqueuse à l'équilibre.

Les courbes ne dépendent ni de la nature du cation lié à l'anion A^- (en effet pratiquement seul l'acide AH est extrait), ni de la concentration du composé AC pourvu qu'elle reste faible devant celle des ions H^+ en excès.

Considérons les trois courbes (1) qui représentent l'extraction de l'acide perrhénique par l'alcool isoamylique en présence d'acide sulfurique (1a), d'acide chlorhydrique (1b), d'acide perchlorique (1c). Nous constatons que le coefficient d'extraction du rhénium, après avoir augmenté avec l'acidité, finit par atteindre une limite qui dépend de l'acide utilisé.

Si nous comparons ces valeurs limites avec celles observées sur la figure 1 dans le cas des acides purs, nous constatons que le coefficient F de l'acide perrhénique devient constant quand on opère en présence de l'excès d'un acide dont le coefficient d'extraction est susceptible d'atteindre lui-même une limite.

En reprenant l'hypothèse suggérée plus haut on pourrait supposer que le coefficient F de l'acide perrhénique augmente avec l'acidité tant que la solvation est différente dans les deux phases. Si à partir d'une certaine acidité, variable suivant la nature de l'anion A^- , la solvation devient la même dans les deux phases, le coefficient d'extraction $F_{A'C}$ de l'acide en excès doit rester constant d'après la relation (5). Par suite F_{AC} doit également être constant d'après la relation (7).

On expliquerait donc ainsi les paliers des courbes 1b et 1c de la figure 2. On constate de plus expérimentalement que la valeur de F_{ReO_4H} sur ces paliers est d'autant plus grande que le coefficient d'extraction limite de l'acide en excès est plus petit. Ce résultat est, qualitativement seulement, en accord avec la relation (7).

DÉTERMINATION EXPÉRIMENTALE DES COEFFICIENTS D'EXTRACTION. — Il est nécessaire après agitation de doser le composé AC dans les deux phases. Lorsqu'on étudie l'extraction d'un acide pur et que cette extraction n'est pas trop faible on titre l'acidité. On ajoute 5 cm³ d'eau à la prise d'essai de solvant acide et agite énergiquement après chaque addition de soude en présence d'un peu d'hélianthine qui joue le rôle d'indicateur unicolore, la forme basique neutre étant extraite par le solvant.

Pour les faibles concentrations on dose l'anion A^- par gravimétrie ou colorimétrie. De même dans le cas de l'extraction de AC en présence d'un excès de $A'C$, par exemple : a) extraction de l'acide thiocyanique en présence d'un excès d'acide perchlorique : l'ion thiocyanique est dosé par argentométrie ; b) extraction des ions perrhéniques en présence d'un excès d'acide : l'ion perrhénique est dosé par absorptiométrie du complexe thiocyané dans la phase solvant et par gravimétrie du perrhénate de tétraphénylarsonium dans la phase aqueuse.

Les essais d'extraction par la méthylisobutylcétone ont été effectués en collaboration avec Mme Delafosse.

II. — APPLICATION DES RÉSULTATS PRÉCÉDENTS A LA PRÉPARATION DES PERRHÉNATES ALCALINS A PARTIR DE CONCENTRÉS DE MOLYBDÈNE (3)

En général, d'après les courbes des figures 1 et 2, l'extraction d'un acide par un alcool semble d'autant meilleure que la constante diélectrique de l'alcool est plus élevée. On extraira donc l'acide perrhénique par les alcools butyliques ou amyliques en se plaçant en milieu acide, puisque les ions H^+ favorisent beaucoup l'extraction. On choisira de préférence, comme porteur d'ions H^+ , l'acide sulfurique, car cet acide permet d'atteindre des coefficients d'extraction élevés (courbe 1a, fig. 2), et présente l'avantage pratique d'être peu extrait (courbe 10, fig. 1) ce qui réduit au minimum la quantité d'acide en excès qui suit le rhénium.

A titre d'exemple, d'après la courbe 1a (fig. 2) il est possible, en une seule extraction par l'alcool isoamylique, de réaliser une séparation quantitative des ions perrhéniques à 5 o/o près en milieu acide sulfurique 6 N.

Le molybdène étant le constituant majeur qui accompagne le rhénium dans les solutions à traiter, nous donnons quelques indications sur son extraction par l'alcool isoamylique, avant de décrire l'ensemble du traitement chimique.

1° Extraction du molybdène, en milieu acide, par l'alcool isoamylique.

Le coefficient d'extraction du molybdène hexavalent, quoique faible, augmente avec l'acidité comme celui du rhénium heptavalent. A titre d'exemple, en milieu acide sulfurique 2,5 à 3 N le coefficient d'extraction d'une solution 10^{-1} ou $2 \cdot 10^{-1}$ M de molybdène (VI) est de l'ordre de $4 \cdot 10^{-2}$ et en milieu acide 6 N de l'ordre de $7 \cdot 10^{-3}$.

Par une extraction en milieu acide sulfurique 3 N on divise donc par 25 environ la concentration du molybdène qui accompagne le rhénium.

2° Principe du traitement chimique.

Nous ne donnons que quelques indications générales, car le mode opératoire à suivre dépend essentiellement de la composition des liqueurs-mères et de l'appareillage utilisé pour réaliser l'extraction.

Avant d'extraire les solutions à épuiser il est nécessaire de vérifier

que le rhénium y est présent à sa valence supérieure; en effet, les valences inférieures ne sont pas extraites. On ajoute éventuellement à la solution un oxydant (si on utilise l'eau oxygénée, il faut en détruire soigneusement l'excès car en présence d'eau oxygénée, le coefficient d'extraction du molybdène est beaucoup plus grand; on extrait alors probablement un complexe $\text{Mo(VI)} + \text{H}_2\text{O}_2$). La solution est ensuite acidifiée par l'acide sulfurique. La concentration de l'acide peut varier dans de larges limites suivant le matériel utilisé pour l'extraction. Ainsi en milieu acide sulfurique 4N on réalise l'extraction du rhénium à 1/12 près en agitant une fois la solution avec un volume égal d'alcool isoamylique. Mais si on opère dans des batteries à contre-courant on peut choisir un milieu moins acide ou un autre solvant moins efficace mais plus pratique tel que la méthylisobutylcétone : l'inconvénient d'un coefficient d'extraction plus faible est alors compensé par le nombre d'éléments de la batterie qui réalise en somme plusieurs extractions successives. En se plaçant en milieu moins acide ou en choisissant la méthylisobutylcétone comme solvant on a l'avantage de diminuer la quantité d'acide sulfurique et de molybdène extraits avec le rhénium.

Après extraction la phase solvant est lavée avec un petit volume d'eau. En se reportant aux courbes on estime facilement — en fonction de l'acide qui passe dans l'eau — la légère perte en rhénium résultant du lavage.

Le solvant chargé d'acide perrhénique est ensuite agité avec de l'eau contenant de la soude ou de l'ammoniaque : nous avons vu, en effet, p. 647, que les constantes d'extraction des perrhénates de sodium et d'ammonium sont très faibles lorsque le solvant est l'alcool isoamylique. La quantité de base à utiliser est celle nécessaire à la neutralisation de l'acidité du solvant : un grand excès serait nuisible, les ions Na^+ et NH_4^+ déplaçant l'équilibre d'extraction du perrhénate, que celui-ci soit ionisé ou non dans le solvant choisi.

Après décantation la solution aqueuse d'ions perrhéniques est additionnée de chlorure de potassium. Le perrhénate de potassium peu soluble précipite.

Pour préparer le sel d'ammonium on utilise l'ammoniaque dont on ajoute un excès après séparation des deux phases. On concentre si cela est nécessaire pour précipiter le perrhénate.

Les sels obtenus sont recristallisés dans l'eau, ou dans un mélange d'eau et d'alcool. Ils peuvent être obtenus très purs avec un bon rendement. A titre d'exemple la teneur en soufre peut être de 0,01 o/o.

(Laboratoire de Chimie-Physique de la Faculté des Sciences et de Chimie Analytique de l'École Supérieure de Physique et Chimie, Paris).

BIBLIOGRAPHIE

1. S. TRIBALAT. — *Ann. Chim.*, 1949, 325 et *Anal. Chim. Acta*, 1949, 3, 113.
 2. S. TRIBALAT. — *Anal. Chim. Acta*, 1950, 4, 228.
 3. S. TRIBALAT. — Demande de brevet. C. N. R. S., n° 650 159.
-

LIVRES NOUVEAUX

Traité de manipulation et d'analyse des gaz, par Henri GUÉRIN, 1 volume relié, 636 pages, 310 figures, Masson et Cie, 120, boulevard Saint-Germain, Paris, 1952.

Notre collègue, le Professeur H. GUÉRIN, de la Faculté des Sciences de Nancy, élève du Professeur LEBEAU, était mieux qualifié que quiconque pour écrire un ouvrage en langue française sur l'analyse des gaz qui devenait indispensable dans la bibliothèque de l'analyste. Il l'a fait avec un souci de méthode, une érudition et une compétence qui feront de ce livre un instrument de travail précieux à la fois aux étudiants et aux chercheurs, par son caractère théorique et pratique. Le lecteur trouvera toutes les données et les constantes nécessaires à l'analyste pour chaque gaz, et des indications précises sur les techniques expérimentales de préparation et de dosage. Après un historique des méthodes gazométriques, une première partie est consacrée à la manipulation des gaz et abonde de détails sur le prélèvement d'un échantillon gazeux, la récolte, la préparation et la purification, la conservation, le transvasement d'un gaz ainsi que sur la mesure des volumes gazeux et des débits. Une seconde partie traite des méthodes générales d'analyse des gaz : séparations, analyse par combustion, méthodes d'analyse sans séparation, critique des diverses méthodes, micro-analyse des gaz et recherche des traces. Dans une troisième partie, les principaux gaz sont passés en revue en donnant leurs principales constantes, leur toxicité éventuelle, leur préparation, leur caractérisation, leur séparation particulière, leurs dosages. Enfin la dernière partie a trait aux applications de l'analyse des gaz, notamment le contrôle de la combustion, l'analyse des fumées et des gaz d'échappement, l'analyse des gaz dans la carbonisation et la gazéification des combustibles solides, dans l'industrie du pétrole, dans les grandes industries chimiques, en métallurgie, en verrerie, en hygiène industrielle, en chimie de guerre, en toxicologie, en chimie biologique. Une importante bibliographie termine le livre sous forme d'une table d'auteurs. L'ouvrage est très abondamment illustré de dessins d'appar-

reils ou de détails de montages qui fournissent d'utiles renseignements à l'expérimentateur. L'édition qu'en a fait la librairie Masson mérite tous les éloges. La rédaction d'un tel traité nécessite une somme de travail dont son auteur doit être chaudement remercié et félicité. Elle trouvera sa récompense dans l'intérêt que suscitera cet ouvrage dans tous les laboratoires qui sont appelés à mettre en œuvre des gaz, et ils sont nombreux.

G. CHAMPETIER.

Le Gérant : G. MASSON.

DÉPÔT LÉGAL : 1953, 3^e TRIMESTRE, N° D'ORDRE 1674, MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS, PARIS
BARNÉOUD FRÈRES ET C^{ie}, IMPRIMEURS (31.0566). LAVAL, N° 2800. — 9-1953.

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE EXPÉRIMENTALE ET THÉORIQUE DE LA PHOTOPHORÈSE LONGITUDINALE (*)

Par MONIQUE MAITROT

INTRODUCTION

Définition de la photophorèse.

Eclairons des particules en suspension dans l'air ou dans un gaz quelconque par un faisceau lumineux intense, et examinons ces particules au moyen d'un microscope de faible grossissement ; nous les verrons souvent animées de divers mouvements provoqués par la lumière et connus sous le nom de photophorèse.

On peut opposer ce phénomène :

1° AUX COURANTS DE CONVECTION. — La photophorèse est *immédiate*, ou du moins peut s'observer moins d'un centième de seconde après l'établissement du faisceau lumineux. La vitesse de photophorèse devient constante après un espace de temps très court. Au contraire, les courants de convection mettent un certain temps, souvent quelques secondes, ou même quelques minutes, avant d'atteindre leur valeur maxima.

De même la photophorèse cesse très rapidement après la rupture du faisceau lumineux ; les courants de convection s'affaiblissent progressivement.

C'est un *effet propre à chaque particule*. Un courant de convection entraîne à la même vitesse toutes les particules d'une région donnée de l'aérosol. Au contraire, chaque particule, suivant sa nature, a un mouvement de photophorèse propre ; on peut avoir,

(*) Thèse de Doctorat ès Sciences soutenue à Lyon le 21 décembre 1951.

dans le même aérosol, des particules attirées par le faisceau lumineux et des particules repoussées; chaque particule a une vitesse particulière dans un endroit déterminé du faisceau lumineux.

2° AU MOUVEMENT BROWNIEN. — Le mouvement brownien a lieu au hasard, et sans direction privilégiée. La photophorèse est un mouvement propre à chaque particule, comme le mouvement brownien, mais s'effectue suivant une direction privilégiée, avec une vitesse souvent constante.

Enfin les mouvements en hélice, qui s'ajoutent très souvent à la photophorèse longitudinale, quand le faisceau lumineux est très intense, sont essentiellement périodiques.

Cependant nous verrons que dans certaines circonstances, et spécialement pour des particules sphériques de quelques fractions de micron de rayon, ou de quelques microns, le mouvement brownien lui-même peut être accru d'une manière considérable par un faisceau lumineux intense.

Les différents mouvements photophorétiques comprennent essentiellement :

- 1° La photophorèse longitudinale (attraction ou répulsion);
- 2° Les mouvements périodiques (hélices simples ou multipériodiques, ainsi que quelques trajectoires périodiques);
- 3° Les mouvements non périodiques (accroissement du mouvement brownien, etc.);
- 4° Enfin l'électro-photophorèse et la magnétophotophorèse.

Historique.

La photophorèse a été découverte en 1911 par Ehrenhaft (1).

Etudiée tout d'abord par lui et ses élèves à Vienne, elle a fait en France l'objet des patientes recherches de M. Pierre Tazuin, dont on doit citer tout particulièrement les beaux travaux, poursuivis depuis plus de dix ans dans son laboratoire de la poudrerie de Vonges.

Il faut citer également les travaux de F. Deguillon (22) (photophorèse de particules de brouillard) et de Ouang Te Tchao (photophorèse de feuilles minces) (27) ainsi que quelques articles théoriques de M. E. Cotton (12) (13).

Au Laboratoire de Physique Atomique de Lyon, ce beau phénomène a retenu, depuis plusieurs années déjà, l'attention de M. le Professeur Thibaud, qui a personnellement étudié l'effet de translation (attraction ou répulsion) produit par un faisceau lumineux intense sur des feuilles métalliques minces.

La pression de radiation et les forces radiométriques semblaient incapables d'expliquer l'effet d'attraction (photophorèse négative) la magnétotophotophorèse, l'électrophotophorèse, et autres mouvements variés des particules, ainsi que la faible inertie de ce phénomène. C'est pourquoi on a pu penser un instant à un nouveau mode d'interaction de la lumière et de la matière.

Nous verrons cependant qu'il n'en est rien : un premier chapitre (photophorèse des aérosols formés de particules solides) nous montrera la généralité du phénomène, sa complexité, sa disparition dans un vide élevé ; un second chapitre également expérimental aura trait à l'étude des brouillards ; la forme des particules étant bien déterminée, leur densité connue, on peut faire varier leur diamètre et leur coefficient d'absorption. Nous aurons ainsi la possibilité d'obtenir des résultats quantitatifs.

Cette étude expérimentale sera à la base de l'étude théorique présentée dans le titre II : Rappel des théories de la magnétotophotophorèse et de l'électrophotophorèse (chap. premier), théories de la photophorèse proprement dite (chap. II), de la photophorèse négative (effet de lame mince) (chap. III) et enfin des divers autres mouvements des particules solides (chap. IV).

I. — ÉTUDE EXPÉRIMENTALE DE LA PHOTOPHORÈSE

I. — ÉTUDE DE LA PHOTOPHORÈSE DES PARTICULES SOLIDES

CHAPITRE PREMIER

PHOTOPHORÈSE DE DIFFÉRENTES FUMÉES ÉCLAIRÉES PAR UN FAISCEAU DE LUMIÈRE SOLAIRE, A LA PRESSION ATMOSPHÉRIQUE

Le procédé le plus simple pour étudier des particules solides très fines consiste à étudier des fumées obtenues en faisant jaillir un arc entre des électrodes métalliques (procédé autrefois employé par Ebrenhaft pour trouver la charge élémentaire de l'électron) ou bien

par combustion, sublimation de divers produits et de matières colorantes, etc.

Dispositif expérimental. — Nous avons tout d'abord utilisé un dispositif expérimental très simple, semblable à celui de M. P. Tauzin (8) (11).

On dispose d'une petite cuve à particules constituée comme le montre la figure 1. Deux électrodes de laiton sont fixées sur une planchette en ébonite; elles sont percées d'un petit orifice en leur milieu, orifice par lequel pénètre la fumée. Chacun de ces petits tubes est prolongé par un tuyau de caoutchouc de quelques centimètres. Ces tuyaux peuvent être fermés par deux robinets R et R'.

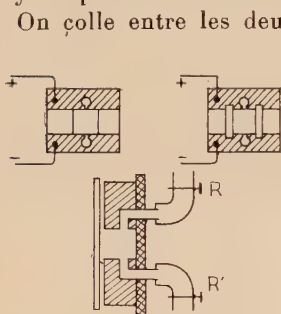


Fig. 1. — Cuves à particules permettant l'examen de fumées à la pression atmosphérique.

On colle entre les deux électrodes des petits cubes de verre, de 4 mm. d'arête environ; ou bien dans les deux fentes pratiquées au préalable dans les électrodes, on colle des petites plaques de quartz de 1,5 mm. d'épaisseur (ce qui souvent nous a semblé préférable, les courants de convection étant moins gênants dans ce cas). Puis on colle sur le tout une lamelle mince de microscope.

En pratique, il semble avantageux pour éviter les courants de convection, d'utiliser une cuve à peu près cubique (4 ou 5 mm. environ de longueur ou de largeur, un peu moins de profondeur).

On place un objectif de microscope d'ouverture suffisante et de faible grossissement (objectif 6 X par exemple) de manière à former l'image d'un objet à l'infini bien au milieu de la cuve.

On reçoit un faisceau de lumière solaire sur un héliostat, qui le renvoie sur l'objectif. On examine le mouvement des particules à l'aide d'un microscope de faible grossissement. Pour photographier les trajectoires des particules, on utilise un appareil photographique de distance focale faible (5 cm. environ) et d'ouverture suffisante. Cet appareil est monté sur le microscope (en laissant l'oculaire de celui-ci).

On mesure le grandissement de l'ensemble microscope-appareil photographique en photographiant un micromètre objectif La lumière, sur tous les différents clichés, est toujours supposée venir de droite.

Etude des diverses fumées (fumées obtenues par combustion ou sublimation de matières diverses, papier, tabac, matières colorantes (indigotine, fuchsine, induline, nigrosine, bleu de méthylène, violet

de méthyle, etc.) ou bien en faisant jaillir un arc entre des électrodes de cuivre, de fer, d'aluminium, etc...).

Comme beaucoup d'expérimentateurs l'ont constaté, dans ces conditions, certains aérosols sont composés de particules toutes attirées par la lumière (fumées d'arc, fumées obtenues par combustion de nigrosine, fuchsine, etc.), d'autres de particules toutes repoussées; enfin certains sont formés de particules, les unes attirées, les autres repoussées (c'est le cas des fumées d'indigotine en particulier).

On peut noter ici que de très nombreuses fumées présentent des particules à photophorèse négative (nous verrons qu'il est beaucoup plus difficile d'obtenir des particules négatives par broyage, même longuement poursuivi et dispersion dans l'air par un moyen mécanique). D'ailleurs la proportion de particules positives et négatives obtenues par combustion ou par sublimation dépend beaucoup du mode d'obtention de la fumée. Ainsi la proportion de particules positives augmente avec la température de la petite plaque chauffante sur laquelle on a déposé de l'indigotine, elle diminue avec cette température, s'il s'agit d'anthracène.

Etude de la photophorèse de fumée d'indigotine. — Parmi toutes ces fumées diverses, la fumée d'indigotine a spécialement retenu notre attention, non seulement parce qu'elle contient des particules positives et des particules négatives, mais aussi parce que les particules sont souvent animées de divers autres mouvements d'amplitude souvent considérable (mouvements en hélice simple, en hélice à périodes multiples, mouvements plus ou moins réguliers, apériodiques et désordonnés, mouvements en lemniscate). Les mouvements désordonnés rappellent, mais en l'accentuant beaucoup, le mouvement brownien.

L'intérêt spécial de cette étude est que les particules de fumée ont une forme allongée, et se soudent les unes aux autres, bout à bout, probablement par influence électrostatique, de telle sorte qu'elles finissent par former des sortes de chaînes. L'amplitude toute particulière des mouvements en hélice n'est-elle pas due à la forme très allongée de ces particules (cf. titre II, chap. IV). D'autre part le sens même de la photophorèse est peu modifié par l'accroissement de ces particules en longueur au cours d'une expérience; il y a des particules très longues (20 à 30 μ . de longueur) qui cependant sont négatives. Le sens de la photophorèse ne dépend pas en général de cette longueur, mais, comme nous le verrons plus loin, de l'épaisseur de la particule.

Nous avons étudié la photophorèse de ces mêmes particules en utilisant comme source lumineuse une lampe Philora SP 500, un arc à mercure (nous avons constaté que la photophorèse se produit éga-

lement en lumière ultraviolette) et un arc au charbon. La brillance de cette dernière source étant beaucoup plus grande que celles des deux sources précédentes, les mouvements des particules sont presque aussi violents que dans le cas du soleil, mais sont plus irréguliers, les mouvements transversaux ou obliques sont plus fréquents.

CHAPITRE II

ÉTUDE DES PARTICULES SOLIDES DANS UNE ATMOSPHÈRE A PRESSION RÉDUITE

Dispositif expérimental. — Pour étudier ces particules, nous avons utilisé diverses sortes de cuves : les unes en verre de différentes

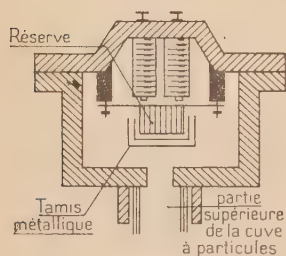


Fig. 2. — Schéma du dispositif de dispersion des poudres fines.

formes (il faut que les parois de ces cuves soient minces pour ne pas déformer les images), les autres en métal ; dans ce cas, trois orifices circulaires sont percés sur les trois faces de la cuve, soigneusement rodées, et on doit ensuite coller sur ces orifices de petites vitres de quartz. Ce deuxième procédé est généralement préférable sauf aux très basses pressions, pour éviter les courants de convection. Les cuves s'adaptent à leur extrémité supérieure à une seconde cuve cylindrique, dans laquelle on dispose soit un petit four électrique, soit une réserve de poudre.

La source utilisée est un arc au charbon : une première lentille de quartz permet de concentrer la lumière provenant de cet arc sur le petit objectif de microscope. L'image de l'arc est formée au milieu de la cuve. On examine les particules avec un microscope de faible grossissement disposé horizontalement.

Etude de diverses fumées. — Nous avons étudié ici les mêmes fumées qu'au chapitre précédent et aussi des fumées d'anthracène, acide salicylique, fluorène, anhydride phtallique, etc., à une pression variant de 20 ou 30 cm. jusqu'à 2 mm. de Hg.

Les résultats obtenus sont peu différents de ceux du paragraphe suivant, mais ils sont moins précis dans ce sens qu'il est difficile

d'évaluer la dimension des particules en appliquant la loi de Stokes à cause du volume assez considérable de gaz dégagés. L'avantage principal de cette méthode, par rapport à la suivante, est de permettre l'étude des mouvements en hélice et autres mouvements d'oscillation en fonction de la forme des particules, souvent bien cristallisées.

Ainsi les particules d'anthracène sont de petits disques hexagonaux plats et présentent peu de mouvements en hélice, contrairement aux particules d'indigotine qui sont très allongées. D'autre part parmi les petites particules d'anthracène qui ne présentent aucun mouvement périodique dans l'air, il y en a un grand nombre qui oscillent à une pression de l'ordre de 1 cm. ou plus basse, se présentant tantôt par la tranche, tantôt de face : ce mouvement n'est pas forcément un mouvement de photophorèse, car les particules peuvent scintiller également si on les éclaire par un faisceau lumineux très peu intense (cliché 2, pl. I).

Ces constatations confirment la démonstration de M. Tauzin, qui a montré que des mouvements périodiques dans l'air et le vide ne sauraient avoir la même origine (cf. Titre II, Chap. IV).

Etude de la photophorèse de poudres finement divisées dispersées par des moyens mécaniques. — Dispositif expérimental. — Nous avons étudié des poudres naturellement très fines (noir animal, graphite, magnésie, soufre, matières colorantes), des poudres métalliques préparées par l'industrie (tungstène, cobalt, fer oméga, échantillon de fer-cobalt préparé par le laboratoire d'électrotechnique de Grenoble) et des poudres diverses (poudres d'amidon calibrées, poudres de diamant, etc.).

Nous avons nous-mêmes préparé des poudres fines en broyant dans un mortier d'agate, et pendant un temps suffisamment long des matières colorantes diverses (nigrosine, vert malachite, fuchsine, rouge Congo, etc.) et des poudres d'anthracène et de fluorène.

La dispersion des poudres fines dans l'industrie s'obtient généralement au moyen de violents courants d'air : dans notre cas, le problème est très difficile à résoudre.

Nous avons utilisé un système simple, (fig. 2) mais qui donne cependant de bons résultats : une petite réserve cylindrique est solidaire

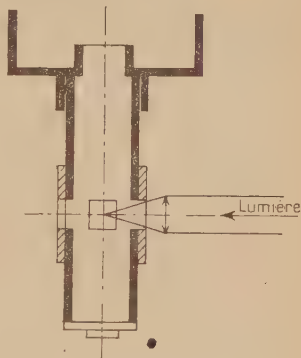


Fig. 3. — Cuve permettant l'examen de la photophorèse et de la vitesse de chute de particules solides ou de brouillards à des pressions variées.

d'une lame métallique disposée à peu de distance des pôles d'un petit électro-aimant. Cette réserve est remplie de la poudre à étudier, puis fermée à l'aide de plusieurs épaisseurs de tissus de tamis métallique très fin.

En faisant passer dans l'électro-aimant un courant suffisamment intense, la lame métallique oscille d'une façon assez vigoureuse pour que les plus fines particules de la substance soient projetées dans la cuve à particules. Néanmoins, comme nous le verrons, il nous a toujours été difficile d'obtenir une très grande proportion de particules photonégatives.

RÉSULTATS DE CETTE ÉTUDE

La photophorèse de ces différents produits est très inégale.

1° *La photophorèse négative n'existe que pour les particules les plus fines.* — Après avoir établi dans la cuve à particules un vide de quelques centimètres, faisons passer le courant un très court moment dans le petit électro-aimant : la réserve R est brusquement et brutalement secouée, et un nuage de poudre descend dans la cuve à particules. Les plus grosses particules arrivent les premières et passent assez vite devant l'objectif du microscope ; les suivantes sont plus lentes ; enfin les dernières particules sont souvent très lentes : elles n'arrivent devant l'objectif qu'une minute, parfois davantage, après leur départ de la petite réserve. Il s'effectue ainsi naturellement un « triage » des particules ; or, parmi les plus rapides, il n'y en a jamais de négatives ou très rarement ; par contre, la proportion de ces dernières augmente quand la vitesse de chute diminue, et peut devenir importante (la moitié des particules, parfois davantage) quand celle-ci est très faible.

La photophorèse négative apparaît donc bien, comme l'avait déjà indiqué M. Tauzin (15), à partir d'une certaine dimension de particules : les particules plus grosses que cette dimension sont toujours positives ; parmi les particules plus fines, il y en a une proportion croissante de négatives quand le « rayon » diminue.

On peut faire un calcul approché de ce rayon, en appliquant la loi de Stokes : pour cela, on interpose sur le trajet du faisceau lumineux un petit moulinet, actionné par un moteur synchrone ; celui que nous avons utilisé sur les clichés interrompt le faisceau 40 fois par seconde (durée des interruptions $1/160$ de seconde, durée d'éclairage : $3/160$).

Nous avons ainsi constaté que des particules assez grosses pouvaient parfois être négatives : c'est par exemple le cas de la poudre de Zn où une proportion importante (2,5 o/o au moins) de particules de 20 à 30 microns de diamètre sont négatives.

Un petit nombre de particules de fer oméga de cette dimension

sont également négatives; vers 4 à 5 microns de diamètre, et au-dessous, cette proportion est déjà beaucoup plus importante : ainsi dans le cas de poudres de tungstène, d'oxyde de cuivre, la proportion de particules négatives de cette dimension peut atteindre 5 à 15 o/o.

Certaines poudres même très finement pulvérisées (poudres de certaines matières colorantes, de noir animal, poudres de diamant, etc.) contenant cependant un bon nombre de particules de 4 à 5 microns de diamètre et quelques particules plus fines ne contiennent encore aucune particule négative (On peut noter à ce sujet que la limite de la photophorèse positive et négative avait été trouvée inférieure au micron par M. Tauzin dans le cas de fumées. Il est très difficile en fait d'obtenir de si petites particules, et surtout d'arriver à les disperser ; en pratique quelle que soit la poudre employée, nous n'avons presque jamais obtenu de particules de diamètre inférieur à 3 ou 4 microns).

Il y aurait donc là une difficulté considérable à surmonter, pour une étude quantitative du diamètre critique.

2° *Le coefficient d'absorption des particules joue un rôle très important dans ce phénomène.*

a) Comme précédemment, les *particules « blanches »* ou peu absorbantes *ne présentent pas de photophorèse.*

C'est le cas des poudres de magnésie, d'oxyde de zinc, d'amidon, ou des poudres de fluorène, acide salicylique, etc..., dont nous avons précédemment étudié la fumée. On doit aussi noter que leur mouvement brownien est peu accentué en présence d'un faisceau lumineux intense.

Cependant il faut faire des réserves sur cette qualification de « particules blanches ». Ainsi des particules de diamant ont, dans le vide tout au moins, une photophorèse positive brutale.

b) *Essais de différents écrans.* — Nous avons placé successivement sur le faisceau lumineux divers écrans Wratten (nos 0, 2 24 A, 32 A, 57 A).

Dans le cas de substances comme le graphite, le noir animal, et même les poudres métalliques (substances à absorption pas ou assez peu sélective), la photophorèse des particules est seulement atténuée, sans changement de la proportion de trajectoires positives ou négatives.

Le cas du rouge organol (colorant obtenu par diazotation puis copulation de l'aminoazobenzène sur du β naphтол), au contraire, est beaucoup plus intéressant ; les particules négatives de cette poudre sont assez rares en lumière totale. Si on interpose un écran Wratten 24 A sur le faisceau lumineux, la photophorèse négative apparaît pour des particules 10 à 20 fois plus nombreuses ; de même si brutalement nous enlevons le filtre Wratten, la plupart de ces particules

négatives redeviennent positives. Les autres filtres, que nous avons essayés, ne changent pas la proportion de trajectoires négatives, ou très peu.

Nous avons étudié le spectre d'absorption de cette substance qui nous a paru spécialement intéressante (cf. p. 680, chapitre suivant).

Les longueurs d'onde que laisse passer l'écran Wratten correspondent à une zone de plus faible absorption du rouge organol; donc, si pour un coefficient d'absorption trop faible, la photophorèse est nulle, pour un coefficient d'absorption encore faible, elle est négative; si le coefficient d'absorption augmente, elle devient positive. Cette étude ne peut se faire ici quantitativement, comme dans le chapitre suivant, nous ignorons la forme de ces particules, leur coefficient d'absorption.

Cependant il est intéressant de voir que le même phénomène se produit dans le cas de poudres comme dans celui de brouillards. De même, on peut étudier la photophorèse de la poudre de diamant à l'aide de ces différents écrans; si on place sur le faisceau lumineux le même filtre 24 A laissant passer l'infrarouge, la photophorèse n'est que peu modifiée; on peut en déduire que la poudre de diamant doit présenter des bandes d'absorption intenses dans l'infrarouge.

3° *Comment varie la photophorèse en fonction de la pression ?* — Il s'agit ici d'une étude très importante pour la théorie elle-même de la photophorèse; si le phénomène disparaît pour des pressions très basses, il s'agira vraisemblablement de forces radiométriques.

Nous avons déjà vu dans le chapitre précédent que dans un vide peu poussé la photophorèse était plus rapide; les trajectoires en hélice sont plus nombreuses, d'autre part la magnétophorèse et l'électrophorèse sont également plus intenses, et cela peut nous amener déjà à comparer la photophorèse à des forces radiométriques.

1° Nous rappellerons ici tout d'abord des expériences de 1945 (non publiées) de M. Thibaud; M. Thibaud a étudié les mouvements produits sur des feuilles minces métalliques dont l'épaisseur varie entre une fraction de micron et quelques microns (feuilles battues), par un faisceau lumineux intense, dans un vide variant de quelques centimètres, au vide de la pompe moléculaire.

Dans un vide peu poussé, ces feuilles minces sont soumises :

a) Aux effets de parois ordinaires; de même que de très nombreux expérimentateurs l'ont constaté sur des feuilles en général plus épaisses, ces effets de paroi deviennent maxima pour une certaine pression, puis suivant la forme et les dimensions respectives de l'appareil et des petites feuilles en suspension, ils s'annulent et s'inversent quand la pression diminue encore (en général aux environs de 1 cm. de mercure; cet effet est souvent utilisé pour mettre en évidence la pression de radiation).

Pour une pression donnée, l'effet est « positif » ou « négatif ».

b) Faisons alors varier très peu la position de la feuille mince par rapport à celle du faisceau lumineux, de manière à former l'image du filament d'une lampe Philora en différents endroits de la feuille mince ; on constate des variations dans le sens de déplacement des feuilles les plus minces, quand le faisceau lumineux éclaire certaines régions apparemment plus minces (au voisinage d'un *trou* de la feuille), celle-ci se déplace négativement.

Quand au contraire on éclaire une zone voisine, apparemment plus épaisse, le mouvement de la feuille mince redevient positif.

Peut-on dire que l'on ait ici un phénomène tout à fait semblable à celui de la photophorèse positive ou négative des particules d'aérosols ? Il faudrait, pour en être sûr, éclairer les feuilles minces alternativement sur une face et sur l'autre, et vérifier que le phénomène s'inverse, comme la photophorèse proprement dite, avec le sens du faisceau lumineux ; il peut se faire que la plaque présente des défauts plus absorbants, sur une de ses faces, ou sur l'autre, en certaines régions (cf. pour l'étude de ce phénomène : Quang Tchê Tchao (27)).

M. Thibaud a d'autre part constaté que cet effet, maximum pour une pression de l'ordre du millimètre de mercure, disparaissait, tout comme l'effet radiométrique, et l'effet de paroi, quand le vide augmente, et n'existait plus au vide de la pompe moléculaire.

Cette étude est ici particulièrement intéressante : en effet, les expériences faites par M. Tauzin (17 *a*), que nous allons rappeler ci-dessous montrent elles aussi la disparition de la photophorèse positive et négative au vide de la pompe moléculaire : on voit donc que la parenté entre ces deux phénomènes est très étroite.

2° M. Tauzin a étudié avec beaucoup de soin ce phénomène en prenant de nombreuses précautions ; une des difficultés de cette étude est le mouvement uniformément accéléré que prennent les particules dans un vide élevé ; si la vitesse de chute est trop rapide, le phénomène de photophorèse risque d'être masqué. D'autre part, la vitesse initiale des particules dans le vide n'est pas négligeable : en effet, nous avons vu que pour disperser convenablement les particules, il est indispensable d'utiliser un moyen mécanique plus ou moins violent ; si la vitesse initiale des particules n'est nullement gênante à la pression atmosphérique, ou à une pression de quelques centimètres, où celles-ci atteignent presque immédiatement un mouvement de chute uniforme, plus ou moins rapide selon leur dimension, il risque de ne plus en être de même dans un vide très élevé, d'autant plus que si nous ne voulons pas que la vitesse de chute soit trop rapide, nous devons observer assez près de la réserve de poudre.

Les expériences de M. Tauzin semblent concluantes : la photophorèse disparaît dans le vide dès que celui-ci est suffisamment poussé. Nous avons repris nous-mêmes ces mêmes expériences et nous avons

pu conclure également que la photophorèse disparaît bien dans le vide, sauf dans certains cas particuliers (un vide de l'ordre du $1/100$ de millimètre à 10^{-3} mm. est généralement suffisant) (exceptions : poudres de carbone en général, de noir animal, de graphite).

Dans ces cas particuliers notre installation était insuffisante pour poursuivre ces expériences à une pression plus basse ; néanmoins, M. Tauzin a refait ces expériences (classiques depuis Nichols et Hull). Cet effet subsiste dans le vide : il s'agit peut-être de la pression de radiation, mais ces expériences sont encore à reprendre, dans un vide plus élevé, en dégazant encore plus soigneusement les particules.

En résumé l'étude des particules solides nous met déjà sur la voie de l'explication de la photophorèse par les forces radiométriques. L'étude des brouillards qu'on ne peut faire dans un vide très élevé nous permettra d'étudier quantitativement ce phénomène et nous conduira peut-être à une interprétation théorique satisfaisante.

II. — ÉTUDE DE LA PHOTOPHORÈSE DES PARTICULES DE BROUILLARD

Nous venons de voir qu'une étude quantitative de la photophorèse ne pouvait être faite sur des particules d'aérosols « solides ».

Au contraire, l'étude des brouillards nous fournira la valeur du coefficient d'absorption des particules soumises à l'effet de photophorèse ; dans un premier paragraphe, nous étudierons les différents dispositifs susceptibles d'être utilisés ; dans un deuxième paragraphe, nous exposerons les résultats obtenus ; dans un troisième, nous étudierons le coefficient d'absorption des liquides dispersés.

§ 1. — Des divers dispositifs susceptibles d'être utilisés.

a) *Etude des brouillards dans l'air.* — Pour obtenir des particules présentant une photophorèse appréciable dans l'air, et surtout une photophorèse positive, il est nécessaire de disposer de solutions de colorants très concentrées. D'autre part, le solvant doit être peu volatil, si l'on veut que les gouttelettes ne s'évaporent pas au cours de l'expérience, et gardent ainsi un coefficient d'absorption constant.

Naturellement ces deux exigences sont généralement contradictoires ; cependant des solvants tels que le glycol ou la glycérine conviennent assez bien ; nous avons utilisé comme matières colorantes du vert malachite, du bleu de méthylène, du rouge Congo, etc., qui sont très solubles dans la glycérine.

Il existe divers types d'atomiseurs ; tous sont basés sur une surpression de gaz ; de l'air comprimé arrive par exemple dans le petit tube T_1 horizontal ; le petit tube T_2 vertical trempe dans la solution à pulvériser ; l'orifice du tube T_1 est très étroit, l'air sort de ce tube avec une vitesse suffisamment grande pour créer une certaine dépression dans la région supérieure de T_2 ; le liquide aspiré monte dans le petit tube T_2 ; arrivé en haut, il est violemment pulvérisé par le jet de gaz qui sort de T_1 .

Le montage est très simple, on a simplement avantage à relier la cuve par une canalisation très courte à l'« atomiseur » ; les gouttelettes les plus grosses se déposent en effet assez vite, et si la canalisation est trop longue, il sera impossible d'obtenir des particules positives ; les gouttelettes seront en effet trop fines.

Un tel dispositif ne peut malheureusement servir qu'à une étude qualitative ; on voit bien apparaître, si la concentration de colorant augmente, des particules tout d'abord négatives, puis positives (les plus grosses gouttelettes seules étant positives). Mais ces gouttelettes positives doivent être observées trop peu de temps après l'injection, à un moment où l'équilibre du gaz à l'intérieur de la cuve à particules n'est pas encore bien rétabli.

La photophorèse des particules de brouillard, et surtout des plus grosses est souvent lente, et on est obligé d'éclairer l'aérosol au moyen d'un arc au charbon ; les gouttelettes de brouillard, plus légères encore que les particules solides, sont encore plus facilement entraînées par les courants de convection ; il est impossible dans ces conditions de faire une étude quantitative.

On peut alors penser étudier ces mêmes brouillards dans le vide au moyen d'un dispositif très semblable à celui que Millikan utilise dans ses expériences célèbres ; la photophorèse devient plus violente lorsqu'on diminue la pression, d'autre part, nous serons beaucoup moins gênés par les courants de convection.

b) Etude des brouillards dans le vide. — Millikan relie l'atomiseur à une enceinte suffisamment grande dans laquelle on a fait un vide préalable de quelques centimètres. On ouvre un court moment le

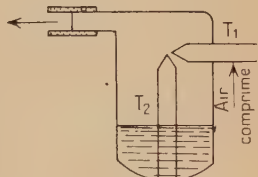


Fig. 4. — Schéma d'un « atomiseur » ordinaire.

robinet R, puis on ferme simultanément les deux robinets R et R'. On enferme ainsi dans l'enceinte une certaine quantité de brouillard. On laisse alors les courants de convection s'amortir, puis on pourra examiner le brouillard obtenu qui tombe doucement à travers l'orifice O dans la cuve à particules.

On peut ainsi projeter dans le vide des brouillards de solutions diverses ; il est encore plus nécessaire que précédemment d'utiliser des solvants très peu volatils : huiles ou glycérine.

Le seul inconvénient de ce procédé est de ne pas permettre une

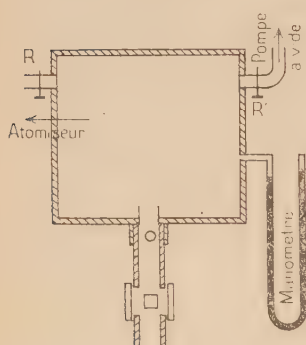


Fig. 5. — Dispositif rappelant celui de Millikan et permettant d'étudier à des pressions variant de quelques mm. à la pression atmosphérique des brouillards très fins.

étude réellement satisfaisante de la photophorèse positive ; les plus grosses gouttelettes se déposent sur les parois de la canalisation avant d'atteindre le réservoir, ou bien tombent avant que l'équilibre de pression ne soit réalisé. De fait, on peut noter que par ce procédé Millikan étudie des gouttelettes de rayon le plus souvent très inférieur au micron : il faudrait pouvoir obtenir des solutions extrêmement concentrées pour que de telles gouttelettes soient positives, et c'est impossible puisque nous ne pouvons utiliser que des solvants très peu volatils. D'autre part, il est même difficile d'étudier la photophorèse négative de particules trop fines en fonction de leur vitesse de chute ; on peut en effet noter un accroissement considérable du mouvement brownien, surtout pour une pression

variant entre 5 et 20 cm., quand on dissout dans la solution pulvérisée une proportion croissante de colorant ; alors que les gouttelettes d'huile pure d'un rayon voisin de $1/2$ micron présentent un mouvement brownien qui n'est nullement gênant pour étudier leur vitesse de chute, les particules colorées présentent des mouvements désordonnés d'amplitude souvent considérable, gênants pour mesurer la vitesse de chute et la vitesse de photophorèse souvent relativement assez faible de ces particules (cf. clichés 17 et 18, planche II).

En résumé, nous avons été gênés avec un tel dispositif par la trop faible dimension des particules obtenues, et il nous a alors semblé bien préférable de nous servir d'un système d'injection mécanique, lequel produit sans différences de pression, toujours gênantes, des particules plus grosses.

c) *Dispositif expérimental utilisé.* — Nous avons utilisé un injecteur de moteur Diesel fonctionnant avec une pompe à main ; l'huile sous pression arrive dans l'injecteur I et si la pression est suffisante, l'huile est envoyée à travers le tube cylindrique T_1 jusqu'au tube cylindrique T_2 vertical.

Le brouillard tombe alors doucement à travers l'orifice réglable O de la cuve à particules (cf. fig. 6).

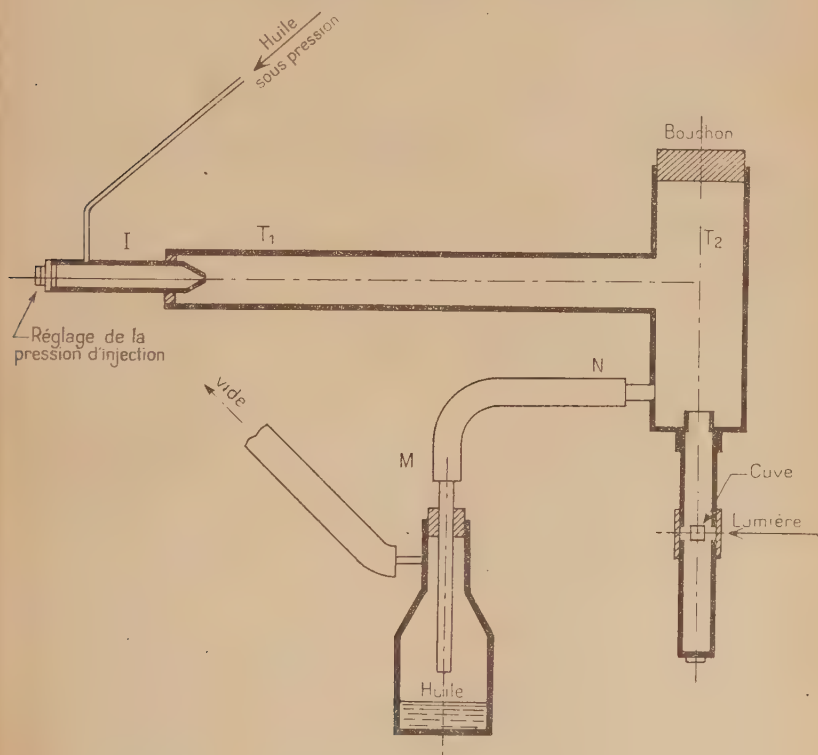


Fig. 4. — Schéma du dispositif utilisé.

I : injecteur de moteur Diesel ;

T_1 et T_2 : chambres à brouillard ; l'aérosol formé tombe lentement dans la cuve C.

Pour éviter les courants de convection trop violents, nous avons utilisé une cuve métallique avec vitres de quartz collées. De cette manière les courants de convection sont faibles, négligeables pour des pressions inférieures à 15 cm., et encore peu gênants vers 25 cm.

Les particules sont plus grosses en général que celles obtenues

précédemment; leur dimension moyenne dépend de la pression d'injection d'huile; néanmoins, on a toujours, même pour des pressions de l'ordre de 250 kg., une certaine proportion de particules de rayon supérieur à 7 ou 8 microns.

Nous pouvons alors examiner ces particules sans avoir à attendre que les courants de convection soient amortis, tout de suite après l'injection.

Peut-on appliquer à ces brouillards, plus gros que ceux de Millikan, la loi de Stokes?

Quand peut-on appliquer la loi de Stokes? (1).

Il y a 5 conditions nécessaires à la validité de la loi de Stokes :

1° Les hétérogénéités du milieu doivent être petites par rapport au diamètre de la gouttelette.

2° Celle-ci doit tomber dans un milieu d'une étendue illimitée.

3° La gouttelette doit être polie et rigide.

4° Le milieu ne glisse pas sur la surface de la sphère.

5° La vitesse de la sphère est si faible que la résistance au mouvement est due entièrement à la viscosité du milieu, et nullement à l'inertie de la portion du milieu poussée en avant par le déplacement de la sphère.

La deuxième condition est toujours réalisée, les particules étant très petites par rapport aux dimensions de la cuve.

Les deux dernières conditions sont toujours réalisées s'il s'agit d'un régime d'écoulement laminaire : pour cela, il faut que le nombre de Reynolds $\frac{vR\rho}{\eta}$ correspondant à la vitesse v de la particule et à son rayon R soit inférieur à 0,6.

C'est-à-dire : $R < \frac{0,6\eta}{v\rho}$ où ρ est la densité du milieu, η la viscosité et v la vitesse de la particule sphérique.

On voit, bien que les gouttelettes étudiées ici soient beaucoup plus grosses que celles étudiées par Millikan que cette condition est toujours réalisée, même pour les plus grosses particules.

La troisième condition est réalisée dans le cas des gouttelettes très fines qu'emploie Millikan; mais les grosses gouttelettes que nous étudions ici sont-elles rigides? (2).

L'erreur faite dans le cas de gouttelettes d'eau ne saurait dépasser quelques millièmes; elle est plus petite encore dans le cas de l'huile;

(1) Cf. MILLIKAN, *L'électron*.

(2) Cf. HADAMARD, *C. R. A. S.*, 1911, 1735.

elle dépend en effet du rapport des deux coefficients de viscosité η_1 de l'air et η_2 de la gouttelette liquide.

$$\eta_2 \text{ eau} \neq 10^{-2}$$

$$\eta_2 \text{ huile} \neq 10^{-1}.$$

En pratique à la précision dont nous avons besoin, on peut considérer même les plus grosses gouttelettes comme des sphères rigides.

Enfin Millikan par des considérations expérimentales et Cunningham par des considérations théoriques ont trouvé que la loi de Stokes était très bien vérifiée (1^{re} condition) tant que le rayon de la particule était supérieur à $\frac{l}{0,4}$, l étant le libre parcours moyen.

Dans l'air, à une pression de 15 cm., nous pouvons donc appliquer la loi de Stokes aux gouttelettes de rayon supérieur à 0,8 μ et à une pression de 1,5 cm., aux gouttelettes d'un rayon supérieur à 8 microns.

§ 2. — Résultats.

I. — Solutions de matières colorantes dans l'huile. — Seules des solutions de matières colorantes dans des huiles diverses ou dans de la glycérine sont susceptibles de fournir des résultats quantitatifs, les autres solutions s'évaporant trop rapidement.

On ne peut d'ailleurs utiliser des huiles plus visqueuses que l'huile Diesel, avec notre procédé d'injection mécanique; en effet ces produits peuvent être pulvérisés avec un « atomiseur » ordinaire, en augmentant la pression d'air comprimé; ici, quelle que soit la pression d'injection utilisée, ces corps ne se pulvérisent pas; c'est le cas des huiles de paraffine, de la glycérine, etc.

Par contre, tous les produits moins visqueux se pulvérisent très facilement; c'est le cas du glycol, de l'alcool; etc.

Nous avons alors simplement utilisé de l'huile Diesel, en prenant la précaution d'en constituer un certain stock, de manière à utiliser toujours un produit de même provenance.

Nous avons dissous dans l'huile Diesel un certain nombre de matières colorantes; un petit nombre de produits seulement sont suffisamment solubles pour que l'on puisse obtenir des brouillards contenant des particules à photophorèse positive (ainsi, presque tous les produits utilisés en microbiologie pour colorer les huiles ou corps gras ne fournissent pas de solutions suffisamment absorbantes).

Nous avons utilisé ici des produits industriels, en particulier les produits suivants :

Celui que nous désignerons sous le nom de « rouge organol » est obtenu par diazotation puis copulation de l'aminoazobenzène sur du β naphthol (avec une faible proportion d'aminoazotoluène). C'est le

produit qui de loin nous a donné la photophorèse positive la plus violente.

Nous avons également utilisé du « vert organol » produit de condensation de la leucoquinizarine et de la *p*-toluidine, le « bleu organol » (1 méthyl-amino-4 *p*-toluylaminr-anthraquinone) et un colorant jaune qui n'est autre que l'aminoazobenzène.

Ces trois derniers colorants sont moins solubles que le rouge organol et ne donnent que de très rares particules positives.

a) ETUDE DE LA PHOTOPHORÈSE DE L'HUILE DIESEL PURE

Si on éclaire des gouttelettes d'huile Diesel pure à l'aide d'un arc au charbon, elles ne présentent aucune photophorèse. Au contraire, si on les éclaire au moyen d'un arc à mercure, ou d'un arc au fer,

Rouge Organol

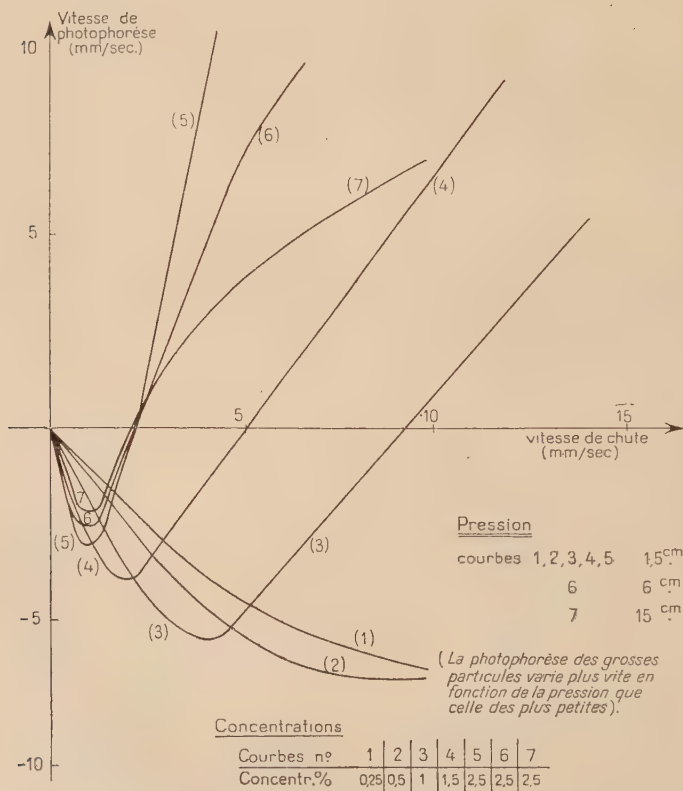


Fig. 7 a. — Vitesse de photophorèse en fonction de la vitesse de chute pour différentes concentrations et différentes pressions.

elles présentent, même les plus fines, une photophorèse positive intense (beaucoup diminuée si on interpose sur le trajet du faisceau lumineux un écran Wratten 00 qui ne laisse passer que les $\lambda > 3000 \text{ \AA}$). Dans la région visible du spectre, nous avons mesuré le coefficient d'absorption de l'huile Diesel ; il varie entre :

0,2 0/0 par 10μ à 4000 \AA à moins de 0,01 0/0 à 7500 \AA .

Une telle valeur du coefficient d'absorption n'occasionne donc aucune photophorèse.

b) ÉTUDE DE LA PHOTOPHORÈSE DE SOLUTIONS COLORÉES
(ROUGE ORGANOL)

A) Variation de la photophorèse en fonction de la concentration et du rayon des gouttelettes.

Nous rappellerons ici l'étude que nous avons publiée (*Compt. Rend. As. Sc.*, 1951, 232, 823).

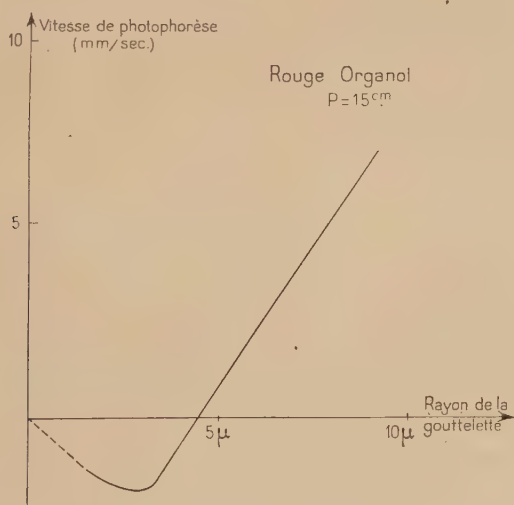


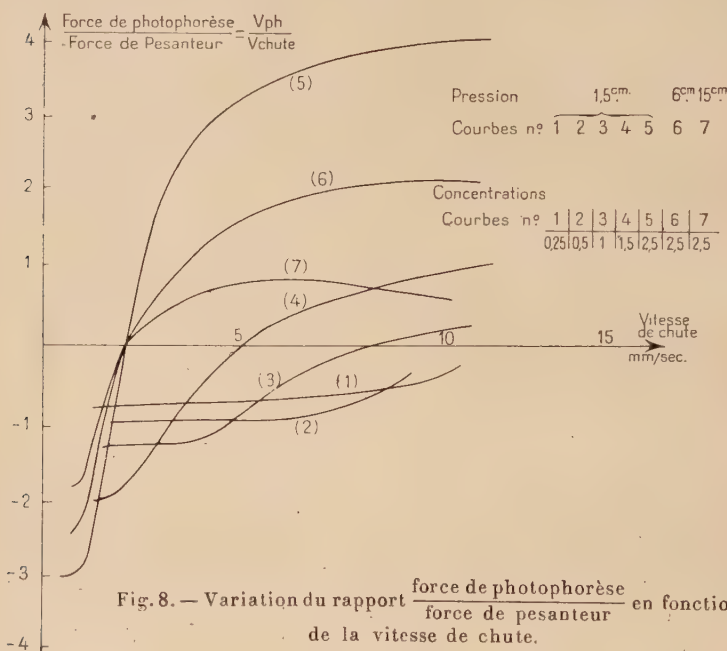
Fig. 7 b. — Vitesse de photophorèse en fonction du rayon des gouttelettes à une pression de 15 cm.

Dans un vide de quelques centimètres, la photophorèse négative apparaît tout d'abord pour les particules les plus grosses, quand leur concentration atteint 0,25 0/0.

La photophorèse négative augmente ensuite, quand la concentra-

tion augmente; à partir d'une certaine concentration, elle diminue pour les particules les plus grosses (elle est faible pour ces particules quand la concentration est d'environ 0,8 o/o).

Puis la photophorèse positive apparaît vers 1 o/o pour les particules les plus grosses; la vitesse du déplacement augmente rapidement si la concentration continue à augmenter. Quand la solution est saturée, le rayon critique des particules (rayon pour lequel la



photophorèse change de sens) est d'environ 4μ ou un peu supérieur; la vitesse des plus grosses particules positives peut atteindre pour une pression de 1 cm. de mercure, 3 ou 4 cm. par seconde.

Les courbes (1 à 5) figure 7 ci-jointes donnent la variation de la vitesse de photophorèse en fonction de la vitesse de chute, pour différentes concentrations, à la pression de 1,5 cm. Les courbes (1 à 5) figure 8 donnent la variation du rapport des forces de photophorèse et de pesanteur, en fonction de la vitesse de chute.

B) Variation de la photophorèse en fonction de la pression.

On peut faire les mêmes expériences à des pressions différentes: Prenons par exemple une solution concentrée de rouge organol

(cf. clichés 10 à 14) ; en faisant varier la pression depuis 25 cm. jusqu'à 1 mm. on constate, quand la pression diminue, que le rayon critique reste invariable (différence très notable avec les forces radiométriques classiques pour lesquelles certaines pressions correspondent au renversement du sens du déplacement).

D'autre part, on peut constater que la photophorèse des plus grosses particules varie plus rapidement en fonction de la pression que celle des plus petites ; dans l'air, à la pression atmosphérique, la photophorèse des plus grosses particules est toujours très faible, sinon inexistante, même quand la solution est saturée. Au contraire, les particules plus fines sont toujours animées d'un certain mouvement de photophorèse négative, mais cependant moins rapide que dans le vide. Le mouvement des particules très fines (de 2 μ de diamètre) est bien moins différent dans le vide et dans l'air que celui des grosses particules ; ce serait peut-être là qu'il faudrait chercher l'origine de l'affirmation d'Ehrenhaft : « la photophorèse varie peu en fonction de la pression de l'atmosphère ambiante ». On comprend aussi pourquoi la photophorèse des différentes fumées existe dans l'air, alors qu'on ne peut pas mettre en évidence à la pression atmosphérique les forces radiométriques ordinaires ; celles-ci sont en effet observées sur des ailettes de dimensions relativement grandes ; la vitesse de la photophorèse dépend non seulement de la pression du gaz entourant les particules, mais du rapport entre les dimensions de celles-ci et le libre parcours moyen.

(Ainsi M. Thibaud a trouvé que les mouvements photophorétiques des petites feuilles minces passent par un maximum, pour une pression voisine du millimètre. La vitesse des particules fines est au contraire maxima vers quelques centimètres et reste inchangée pour un certain intervalle de pressions).

En résumé, nous voyons que la photophorèse est liée très étroitement au coefficient d'absorption des particules et au rayon de celles-ci ; le phénomène est tout à fait continu ; nous verrons dans le paragraphe suivant quelle valeur du coefficient d'absorption correspond à une photophorèse positive, et quelle valeur correspond à une photophorèse négative.

C) Etude de la photophorèse de ces mêmes solutions, en interposant divers écrans sur le trajet du faisceau lumineux.

a) ECRANS WRATTEN. — Un écran Wratten 24 A change le sens du déplacement des gouttelettes de rayon voisin de 5 ou 6 μ ; celles-ci, de très positives qu'elles étaient, deviennent faiblement négatives ; les plus grosses particules restent positives, mais naturellement leur vitesse est de beaucoup diminuée ; cet effet correspond donc à une augmentation du rayon critique, le coefficient moyen d'absorption

pour les longueurs d'onde transmises par le filtre étant inférieur au coefficient moyen dans le visible. L'effet est à rapprocher de celui qui se produisait dans le cas des poudres de rouge organol, étudiées à travers ce même filtre.

b) ECRANS DE ROUGE ORGANOL DISSOUS DANS L'ALCOOL, à différentes concentrations.

On place dans une petite cuve de 2 mm. d'épaisseur, à vitres de quartz, une solution de rouge organol dissous dans l'alcool; cette solution doit être suffisamment diluée. On ne peut utiliser une solution de rouge organol dissous dans l'huile, car si une épaisseur d'huile de quelques microns, comme celle qui forme les gouttelettes, absorbe seulement une proportion très faible de l'énergie incidente, une épaisseur de 2 mm. en absorbe au contraire une proportion non négligeable.

Quand la concentration de la solution est de 1/80 g. o/o, la photophorèse des plus grosses particules d'huile colorée (concentration maxima) est très faiblement négative. Si la concentration de la solution-filtre diminue, ces particules commencent par n'avoir plus aucune photophorèse, puis redeviennent positives; cette inversion du sens de la photophorèse peut s'expliquer d'une manière analogue; la solution-filtre absorbe les longueurs d'ondes pour lesquelles son coefficient d'absorption est maximum, et elle ne laisse passer que celles pour lesquelles il est faible; mais alors les gouttelettes d'huile colorée ne reçoivent plus qu'une lumière dépourvue des longueurs d'onde qui pourraient être fortement absorbées par elles; il en résulte une diminution du coefficient d'absorption moyen, et le renversement du sens de la photophorèse.

AUTRES COLORANTS DISSOUS DANS L'HUILE DIESEL. — Les résultats sont tout à fait identiques, avec des solutions de bleu organol, ou de vert organol; cependant il est impossible d'obtenir des solutions suffisamment concentrées pour contenir une proportion notable de particules positives; les solutions de bleu organol concentré n'en contiennent aucune, celles de vert organol extrêmement peu. Enfin ces solutions présentent un inconvénient; elles absorbent l'énergie incidente d'une manière non négligeable dans l'infrarouge, une étude quantitative nécessitera donc la connaissance de leur spectre d'absorption dans l'infrarouge proche, ce qui n'est pas nécessaire dans le cas du rouge organol.

II. — Etude de différentes solutions colorées. — Nous avons étudié des solutions de rouge Congo, et de vert malachite dans du glycol; nous avons également étudié des solutions de divers colorants dans des solvants volatils (alcool, etc.).

Le glycol est un solvant qu'il est tout à fait intéressant d'étudier;

en effet les gouttelettes de glycol s'évaporent, mais très lentement, de telle sorte que l'on peut voir au cours d'une même expérience ce qui se passe quand la concentration en colorant augmente.

Soit par exemple une solution de vert malachite ; pour une concentration de 0,5 o/o les gouttelettes sont toutes négatives, même si on observe l'aérosol une minute ou deux après sa pulvérisation ; à ce moment on observe des particules très fines, formées de vert malachite presque pur, ces particules sont négatives.

Si la concentration de vert malachite passe à 1 o/o, les premières gouttes obtenues sont positives, les suivantes légèrement négatives, mais, si on laisse les gouttelettes s'évaporer, leur concentration augmente, les gouttelettes suivantes sont à nouveau positives, et une grande partie des particules les plus fines, qui restent visibles très longtemps après la pulvérisation sont positives (on peut d'ailleurs modifier le sens du déplacement en interposant un filtre de vert malachite dilué sur le faisceau lumineux).

Si la concentration de la solution pulvérisée augmente encore, toutes les gouttelettes sont positives, ainsi que toutes les particules, même les plus fines, qui peuvent rester très longtemps en suspension, après la pulvérisation.

Le phénomène décrit pour les solutions d'huile colorée est donc tout à fait général. Si le coefficient d'absorption augmente, la photophorèse de négative devient positive.

Nous avons d'autre part un moyen très pratique d'étudier des particules solides très fines, et de dimension à peu près uniforme, choisissons pour cela un solvant plus volatil que le glycol, de l'alcool par exemple, ou encore de l'essence de térébenthine, etc. (cependant il faut éviter que le solvant ne soit trop volatil). En faisant varier la concentration de la solution pulvérisée, nous obtenons au bout d'un temps très court des particules solides de dimensions à peu près uniformes, plus ou moins grosses selon la concentration initiale, mais en tous cas beaucoup plus fines que celles que l'on peut obtenir par broyage, ou tout autre procédé mécanique ; nous pouvons obtenir des aérosols constitués exclusivement de particules négatives solides de nature chimique bien définie (ce qui n'est pas toujours le cas des fumées), et cela avec un dégagement gazeux qui devient négligeable au bout d'un temps assez court.

Il est alors aisé d'étudier le rayon critique de ces particules dans un vide pas trop élevé (vers 20 cm. par exemple). Nous avons trouvé, dans les divers cas étudiés que ce rayon critique est inférieur au micron. C'est le cas du vert malachite, du bleu de méthylène, du rouge Congo, etc.

3. — Etude de l'absorption des solutions de rouge organol.

Nous avons vu qu'un écran Wratten 24 A rend faiblement négatives les particules de rouge organol de plus forte concentration. Or un tel écran laisse passer les longueurs d'ondes supérieures à $620\text{ m}\mu$. jusqu'à quelques microns; si on utilise un écran laissant passer les longueurs d'onde supérieures à $660\text{ m}\mu$ la photophorèse devient négligeable.

Le coefficient d'absorption dans l'infrarouge de solutions même très concentrées de rouge organol est donc faible; nous l'avons

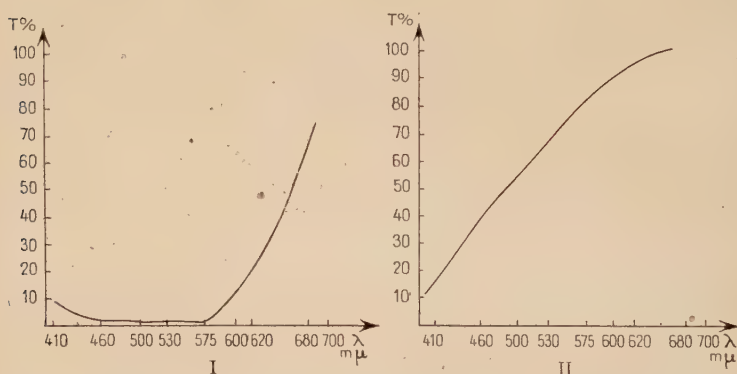


Fig. 9. — Facteur de transmission d'une solution de rouge organol dans de l'huile Diesel (concentration 1/8 o/o) (courbe I) et de l'huile Diesel pure (courbe II).

d'autre part vérifié à l'aide d'un spectromètre à infrarouge Beckmann.

D'autre part l'arc au charbon utilisé peut être assimilé à un corps noir, à une température d'environ $3\,500^{\circ}$ à $3\,750^{\circ}$.

Un tel corps noir rayonne fort peu dans l'ultra-violet; nous aurons donc seulement à étudier les courbes d'absorption des solutions employées dans la région visible du spectre.

Nous n'aurons du reste pas besoin de connaître ce coefficient avec une très grande précision; aussi un photolorimètre est-il suffisant pour notre travail. Nous avons utilisé un photolorimètre à cellule photoélectrique reliée à un galvanomètre; nous avons ainsi pu comparer, pour un certain nombre de longueurs d'onde, les intensités

PLANCHE II

Photophorèse de brouillards (suite).

Clichés 13 et 14. — Rouge organol (concentration maximum).

Interruptions : $1/40$ de seconde ; éclairage : $3/40$.

Pression : cliché 13 : $p = 6$ cm. ; cliché 14 : $p = 2$ cm. La vitesse de photophorèse des plus grosses particules augmente beaucoup quand la pression diminue.

Clichés 15 et 16. — Rouge organol : $p = 1,5$ cm. ; concentration : 10/0.

Clichés 17 et 18. — Mouvement brownien de particules très fines de brouillard à une pression de 30 cm.

IV. — *Photophorèse de particules de graphite.*

Cliché 19. — Particule de graphite à période double.

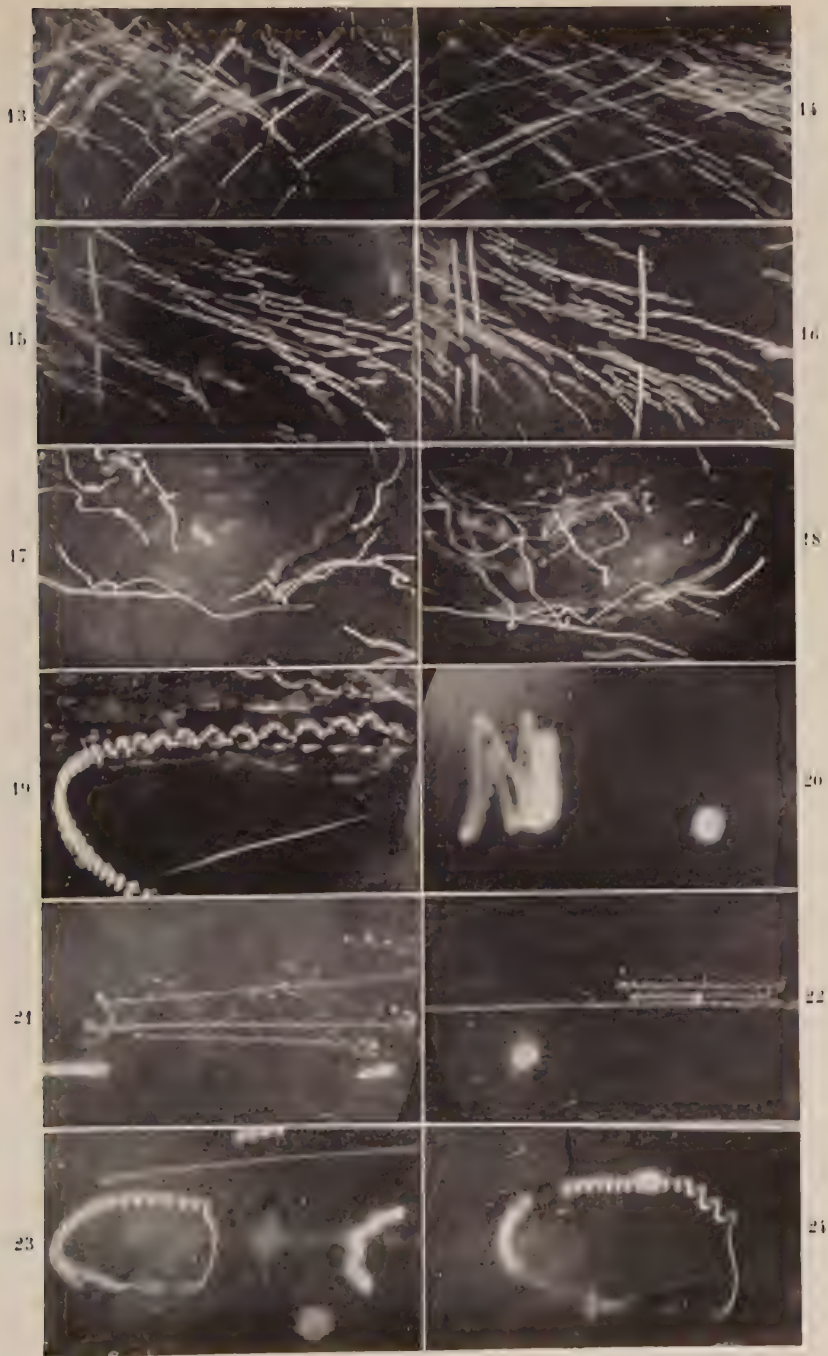
Cliché 20. — Cette particule décrivait une trajectoire circulaire verticale stationnaire. La lumière de l'arc s'étant modifiée pendant un court instant, la particule s'est rapprochée du foyer. Elle a repris sa trajectoire primitive dès que la lumière est redevenue normale.

On peut noter que cette particule présente une deuxième période d'oscillation sur sa trajectoire.

Cliché 21. — Particule de graphite oscillant entre deux points du faisceau lumineux. Sa deuxième période est très différente suivant que son mouvement est positif ou négatif.

Cliché 22. — Cette particule arrive de gauche, puis se met à osciller entre deux points (avec une période à peu près identique dans les deux sens).

Clichés 23 et 24. — La trajectoire fermée à gauche du cliché 23 a été modifiée (cliché 24) par la diminution de l'intensité du faisceau. Le grossissement de ces deux clichés est identique. On voit que certaines particules peuvent parcourir des trajectoires fermées de forme compliquée ; ces trajectoires dépendent directement du gradient d'énergie à l'intérieur du faisceau lumineux.



traversant d'une part le liquide étalon, et d'autre part la solution colorée étudiée. On fait plusieurs mesures pour chaque longueur d'onde, et on en prend la moyenne.

Nous avons étudié ainsi tout d'abord la courbe d'absorption de l'huile Diesel colorée (avec une faible proportion de colorant) par rapport à l'huile Diesel pure, puis de l'huile Diesel pure par rapport à l'eau (ce deuxième coefficient d'absorption est le plus souvent négligeable, dans les solutions pulvérisées, par rapport à celui du colorant). Les cuves utilisées avaient 1 cm. d'épaisseur ; nous avons par conséquent dû diluer le colorant (20 fois environ) ($1/8$ g. o/o au lieu de 2,5 g. o/o) (fig. 9).

Nous avons ensuite simplement obtenu les coefficients d'absorption des différentes solutions en appliquant les lois de Lambert et de Beer. Evidemment cette deuxième loi est seulement approchée dans le cas de solutions aussi concentrées que celles employées, néanmoins, nous aurons ainsi au moins l'ordre de grandeur du coefficient d'absorption des solutions pulvérisées.

ENERGIE ÉMISE PAR LA SOURCE ; COEFFICIENT MOYEN D'ABSORPTION. — Nous avons enfin mesuré l'énergie émise par la source et concentrée par la première lentille, ceci à l'aide d'une pile thermoélectrique dans le vide, munie de vitres de sel gemme, et isolée du milieu extérieur par un revêtement. Cette pile a été préalablement étalonnée.

Le montage se fait simplement selon le schéma de la figure 10. Un diaphragme D circulaire, bien calibré, est placé sur le trajet du faisceau lumineux, tout près de la lentille L. On place également

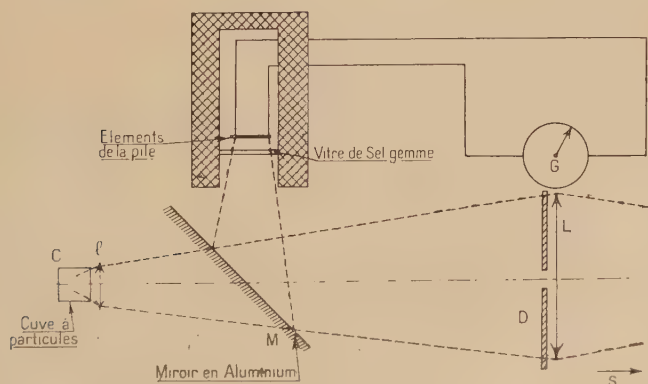


Fig. 10. — Schéma du dispositif de mesure de la densité d'énergie du faisceau incident : montage de la pile thermo-électrique.

entre les deux lentilles un miroir en aluminium amovible M, incliné à 45° sur l'axe du faisceau lumineux. Nous n'avons étudié que l'énergie émise par le cratère positif de l'arc au charbon utilisé dans nos expériences sur les brouillards.

On forme l'image de la source sur la petite lentille l , puis on replace le miroir sur le trajet du faisceau lumineux ; on dispose la pile de telle sorte que l'image se fasse sur ses éléments. La pile est reliée à un galvanomètre suffisamment sensible.

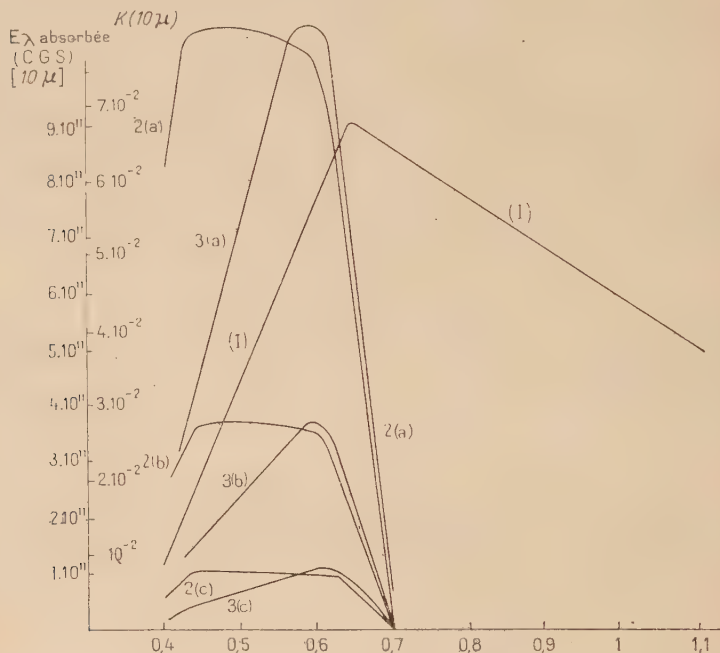


Fig. 11. — Courbes d'absorption de solutions de rouge organol de différentes concentrations — énergie absorbée pour une épaisseur de 10μ .

Courbe (1) : Courbe d'émission du corps noir à 3.750° .

Courbes (2) : Coefficient d'absorption d'une solution de 10μ d'épaisseur.

2a : concentration 2,7 0/0	On en déduit un coefficient moyen d'absorption α .	Conc.	α				
2b : » 1 0/0							
2c : » 0,25 0/0							
Courbes (3) : Energie absorbée							
3a : concentration 2,7 0/0		2,7 0/0	5,6 0/0				
3b : » 1 0/0				1 0/0	2 0/0		
3c : » 0,5 0/0						0,25 0/0	0,55 0/0

On trouve ainsi que l'énergie totale du faisceau lumineux est de l'ordre de 1,1 watt environ.

Nous avons préalablement vérifié que pour des énergies de cet ordre de grandeur les déviations du galvanomètre sont encore bien proportionnelles à l'énergie incidente; pour cela on fait varier le diamètre du diaphragme D et on admet que l'énergie reçue est proportionnelle à sa surface. On peut ainsi vérifier que les déviations du galvanomètre sont bien proportionnelles à la surface du diaphragme.

D'autre part ce montage nous permet d'étudier la stabilité de la source; l'arc est stable pendant plusieurs minutes à 10 o/o près environ.

Enfin, en utilisant toujours la même résistance sur le circuit d'alimentation de l'arc, en utilisant des charbons identiques, et en ayant soin que l'intensité passant dans l'arc reste comprise entre 20 et 25 ampères, la différence de potentiel à ses bornes variant entre 40 et 60 volts, on obtient d'une expérience à l'autre la même énergie à 15 ou 20 o/o près environ.

Nous admettrons que l'énergie totale émise par la source est à peu près celle d'un corps noir à 3 750°. Il y a donc une proportion d'énergie dans le visible d'environ 20 à 25 o/o soit une puissance rayonnée dans le visible voisine de 0,3 watt (soit 0,4 watt par millimètre carré d'image). On peut voir en effet, sur les différents clichés, que la brillance énergétique dans l'image est répartie d'une manière quasi-uniforme (la photophorèse étant sensiblement égale sur presque toute la surface de celle-ci). Nous connaissons la répartition de cette énergie par rapport à la longueur d'onde, et également le coefficient d'absorption de la solution par rapport à celle-ci.

Nous pouvons donc en déduire un coefficient moyen d'absorption :

Concentration :	2,7	o/o	coefficient	moyen	d'absorption	(10 μ).	5,6	o/o
»	1	»	»	»	»	»	2	»
»	0,25	»	»	»	»	»	0,56	»

En résumé. — a) Cette étude des particules de brouillards nous a permis de constater l'absence de mouvements en hélice, quand les particules sont sphériques et homogènes.

b) Nous avons pu constater que la photophorèse variait d'une manière continue en fonction du diamètre des gouttelettes, et de leur concentration; il nous a été possible d'étudier cette variation d'une manière quantitative; la loi de Stokes s'applique à ces gouttelettes beaucoup mieux qu'aux particules solides, qu'il s'agisse de fumées, ou de poudres finement divisées.

c) Nous avons pu étudier la valeur du coefficient moyen des solutions pulvérisées; nous pouvons ainsi avoir en fonction de ce coefficient moyen la variation du diamètre critique :

Coefficient moyen d'absorption (pour 10 μ)	Rayon critique
5,6 0/0	4,4 μ
2 »	9 »
3 »	7 »
0,56 »	> 15 »

d) Nous avons d'autre part mesuré l'énergie incidente du faisceau lumineux, et vérifié sa stabilité.

e) Nous avons également étudié la variation de la photophorèse des particules de brouillard en fonction de la pression (celle-ci variant entre quelques millimètres et 25 à 30 cm).

f) Enfin, dans le cas où le solvant employé est volatil, notre système d'injection nous a permis d'obtenir des particules solides très fines, et de dimensions variables suivant la concentration initiale du colorant dissous.

Nous essaierons de tirer parti de tous ces renseignements dans le titre suivant (chap. II) : Théories de la photophorèse longitudinale positive et négative.

II. — THÉORIES DE LA PHOTOPHORÈSE

CHAPITRE PREMIER

THÉORIE DE LA MAGNÉTOPHOTOPHORÈSE

La magnétophotophorèse (et l'électrophotophorèse) se distinguent de la photophorèse proprement dite en ce que le mouvement simplement photophorétique se produit dans le sens ou en sens contraire de la direction du faisceau lumineux ; au contraire, les mouvements de magnétophotophorèse ou d'électrophotophorèse s'effectuent dans une direction qui est conditionnée par la direction du champ magnétique (ou électrique).

L'étude expérimentale de ces phénomènes a été poursuivie d'abord par Ehrenhaft et ses disciples, puis reprise méthodiquement par M. Tauzin ; il résulte de leurs expériences, et plus particulièrement de celles de M. Tauzin :

1° Qu'un certain nombre de particules de divers aérosols, même apparemment non ferromagnétiques (poudres de graphite, de colorants divers, etc...) se dirigent sous l'influence combinée d'un fais-

ceau lumineux intense et d'un champ magnétique dans la direction du champ magnétique ou en sens contraire.

2° Que ces phénomènes sont « instantanés » dans le sens où nous l'avons entendu pour la photophorèse proprement dite.

3° Ces phénomènes (ainsi que les forces radiométriques et tout comme la photophorèse proprement dite), augmentent dans un vide peu poussé et disparaissent dans un vide élevé (du moins est-ce l'avis de M. Tauzin, dont les expériences sur ce chapitre en particulier ont été très soignées).

4° Le mouvement de magnétophotophorèse positive ou négative s'accompagne souvent d'un mouvement en hélice de plus ou moins grande amplitude. La théorie d'Ehrenhaft suppose que les particules d'aérosols peuvent prendre des charges magnétiques unipolaires.

M. Tauzin (23) n'a nullement besoin de cette hypothèse ; il montre que toutes les poudres qui comprennent des particules présentant de la magnétophotophorèse contiennent des traces de fer ; celles-ci sont supposées réparties uniformément dans la poudre et provoquent l'orientation des particules dans le champ magnétique, suivant leur plus grand axe d'inertie MN.

Supposons que la particule présente des inhomogénéités, et qu'elle tourne autour de MN. une de ces zones AB décrit une surface de révolution autour de MN. La résultante moyenne des forces radiométriques sur cette zone est dirigée suivant MN. La particule sera donc poussée dans le sens du champ magnétique ou en sens inverse, suivant la position de la zone AB, l'impulsion des forces radiométriques sur cette région étant plus violente que sur le reste de la particule. Si la région plus absorbante se trouve en A_1B_1 , la résultante des forces radiométriques n'aura pas de composante dans le sens MN, ni en sens inverse, et la particule en moyenne ne se déplacera pas. M. Tauzin démontre en effet aisément que la particule tourne bien autour de MN ; la composante perpendiculaire à MN de l'impulsion sur la région privilégiée n'est nulle qu'en moyenne ; la valeur instantanée de cette impulsion peut au contraire être intense ; elle produit en général (quand elle ne rencontre pas MN) un mouvement de rotation de la particule autour de MN. Par conséquent l'impulsion subie instantanément par le centre de gravité change constamment de direction, et ce dernier décrit une hélice, ainsi que le confirme l'expérience ; dans le cas où la zone la plus absorbante se trouve au milieu de la particule, en A_1B_1 , le mouvement de celle-ci sera un mouvement circulaire perpendiculaire à la direction du champ magnétique ; nous verrons au chapitre IV si une explication semblable des mouvements en hélice, ou des mouvements circulaires, ne peut pas être donnée dans le cas de la photophorèse proprement dite.

Enfin ces zones superficielles ne se trouvent que sur un petit nom-

bre de particules, il s'agit de défauts superficiels ; par conséquent la proportion de particules présentant de la magnétophotophorèse sera toujours assez faible.

Cette théorie nous a semblé pouvoir parfaitement servir d'explication au phénomène de magnétophotophorèse.

M. Tauzin a donné une théorie très voisine d'un phénomène analogue : l'électrophotophorèse.

CHAPITRE II

THÉORIES DE LA PHOTOPHORÈSE PROPREMENT DITE

Nous examinerons l'un après l'autre les différents phénomènes « classiques » auxquels la photophorèse peut se rattacher : adsorption ; pression de radiation ; forces radiométriques.

I. — L'adsorption a-t-elle une influence sur la photophorèse ? — L'adsorption ne semble avoir qu'une influence généralement tout à fait secondaire, et même négligeable sur la photophorèse.

Pour s'en rendre compte, il suffit d'étudier la photophorèse d'une poudre de noir animal, tout d'abord sans la dégazer préalablement, puis en la dégazant en la chauffant dans le vide pendant plusieurs heures.

La photophorèse est, à peu de chose près, la même dans les deux cas (Cependant cet effet n'est peut-être pas négligeable aux pressions très basses. La photophorèse des poudres de carbone en général ne serait-elle pas nulle si l'on pouvait dégazer complètement les particules ?).

II. — La photophorèse peut-elle s'expliquer par la pression de radiation ? — La pression de radiation semblerait pouvoir expliquer, du moins dans certains cas, la photophorèse positive, et même peut-être parfois la photophorèse négative, bien que les calculs de cette pression, même pour une sphère, soient rapidement inextricables. Cependant elle semble en général devoir être écartée.

1° La pression de radiation ne dépend pas de la pression du gaz entourant la particule, elle ne doit pas disparaître dans le vide.

2° Mais surtout, la pression de radiation serait bien inférieure à la pression nécessaire pour expliquer la photophorèse. La photophorèse peut en effet, à pression réduite, être 4 à 5 fois plus rapide que la chute : nous avons vu que des gouttelettes de brouillard, de 10 microns de

rayon, de concentration maxima étaient animées d'une vitesse de 3 à 4 cm. par seconde; la force à laquelle elles étaient soumises était donc de $4\pi 10^{-6}$ dynes, ce qui correspond à une pression de 12 dynes/cm² = 12 baryes, pression bien supérieure à la valeur maxima de la pression de radiation.

Cependant il faut réserver certains cas particuliers.

Expérience de Nichols et Hull.

Dans le cas des poudres de carbone en effet (poudre de noir de fumée, de noir animal et de graphite), il subsiste, même pour des pressions de l'ordre du micron, une photophorèse « positive » encore violente; c'est l'expérience classique tendant à mettre en évidence la pression de radiation dans le cas de particules très absorbantes. Nous avons noté nous-mêmes cette photophorèse, bien plus violente dans ces conditions que celle observée sur d'autres substances. Cette photophorèse est d'ailleurs à l'origine de l'affirmation d'Ehrenhaft; la photophorèse de la poudre de graphite subsiste dans un vide très élevé.

Comme nous l'avons vu, M. Tauzin a repris ces expériences avec tout le soin qu'elles méritaient; il trouve que l'effet positif subsiste dans le vide, même très poussé; il s'agit peut-être dans ces conditions de la pression de radiation; il y aurait lieu de reprendre ces expériences difficiles en dégazant encore plus soigneusement les particules.

III. — Forces radiométriques. — Il semble dès lors que l'on doive avoir recours aux forces radiométriques pour expliquer ce phénomène.

Nous étudierons tout d'abord s'il est possible d'expliquer l'effet positif; les différences de température résultant des coefficients d'absorption que nous avons mesurés sont-elles suffisantes pour expliquer les déplacements observés? Nous traiterons ce problème dans le cas d'un mur plan.

Comment expliquer que les gouttelettes ne s'évaporent pas, dans un faisceau lumineux aussi intense?

Comment expliquer l'effet « immédiat »?

Nous noterons enfin qu'il y a ici une différence essentielle entre ces forces radiométriques et les forces classiques. Ici, on n'assiste pas à une annulation de la photophorèse pour une valeur déterminée de la pression du gaz, et au renversement de son signe pour cette même valeur; une particule négative à la pression atmosphérique reste négative à toutes les pressions; de même une particule positive; la vitesse de photophorèse varie, mais non son signe; ceci peut

s'expliquer facilement en remarquant qu'ici les dimensions des particules sont très petites par rapport à celles de la « cuve à particules » ; aussi l'effet de paroi est faible, généralement tout à fait négligeable à une certaine distance de celles-ci.

Nous étudierons ensuite dans un deuxième paragraphe les théories proposées en particulier par M. Tauzin, pour expliquer la photophorèse négative.

I. — La photophorèse positive peut-elle s'expliquer par les forces radiométriques ?

PROBLÈME DU MUR AVEC DÉGAGEMENT DE CHALEUR INTERNE. — *Cas d'une plaque de grande surface* par rapport à son épaisseur.

Nous rappellerons ici des résultats bien connus :

Soit α le coefficient d'absorption, I_0 l'intensité incidente par unité de surface, nous avons au point d'abscisse x :

$$I = I_0 e^{-\alpha x} \quad dI = -\alpha I_0 e^{-\alpha x} dx$$

$$dq = B e^{-\alpha x} dx \quad B = \frac{\alpha I_0}{j}.$$

Soit K le coefficient de conductibilité thermique du milieu absorbant.

On obtient l'équation d'équilibre, en régime permanent :

$$(1) \quad K \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + B e^{-\alpha x} = 0.$$

Conditions aux limites : $x = 0, x = e$. — Nous appliquerons ici la loi de Newton :

La quantité de chaleur perdue par rayonnement ou conduction à travers une surface est proportionnelle à l'aire de cette surface et à l'excès de température sur le milieu extérieur. Le facteur de proportionnalité est le coefficient d'échange superficiel (K_1).

Cette loi peut s'appliquer ici, les différences de température obtenues entre les différentes parties des gouttelettes étant toujours faibles, comme nous le verrons.

Soient T_1 et T_2 les températures des surfaces S_1 et S_2 , on a :

$$(2) \quad K \frac{\partial T}{\partial x}_{x=0} = K_1(T_1 - T_0)$$

$$(3) \quad -K \frac{\partial T}{\partial x}_{x=e} = K_1(T_2 - T_0),$$

T_0 étant la température de l'air entourant la particule.

On obtient un système de deux équations à deux inconnues, $T_1 - T_2$ et C (C étant une constante d'intégration) : C , $T_1 - T_2$ sont déterminées si on connaît K_1 :

$$K_1(T_1 - T_2) = \frac{B}{\alpha} (1 + e^{-\alpha e}) + 2C$$

$$K(T_1 - T_2) = -\frac{B}{\alpha_2} (1 + e^{-\alpha e}) - Ce$$

$$T_1 - T_2 = \frac{B}{\alpha K_1} (1 + e^{-\alpha e}) + \frac{2}{K_1} \left[\frac{-\frac{B}{\alpha} \frac{K_1}{\alpha} (1 + e^{-\alpha e}) + K(1 + e^{-\alpha e})}{2K + K_1 e} \right]$$

On trouve :

$$T_1 - T_2 = \frac{1}{6} B \frac{\alpha e^3}{2K + K_1 e}$$

si αe est suffisamment petit par rapport à 1.

Valeur de K pour les liquides :

eau : $K = 0,00155$
 huile : $K \sim 10^{-4}$ } dans le système C. G. S. et petite calorie.

Pour les solides :

Cu $K = 0,92$ Fe $K = 0,163$ Ag $K = 1,36$ Argile $K = 0,03$.

Nous verrons que dans le cas des liquides, les échanges par convection sont négligeables.

D'autre part on peut généralement négliger $K_1 e$ devant K .

Nous avons vu que le coefficient d'absorption moyen dans le visible des solutions dispersées est :

Pour une concentration de 1/4 g. o/o : $\alpha = 5,5 \cdot 10^{-2}$ (10 μ)

Pour une concentration de 2,5 g. o/o : $\alpha = 0,5 \cdot 10^{-2}$ (10 μ).

Supposons que l'on puisse obtenir des « plaques » d'huile colorée, on aurait des différences de température, pour des épaisseurs de 30 μ (plus grosses gouttelettes positives), de :

$$T_1 - T_2 = 0,0064 \quad 1/4 \text{ g. o/o}$$

et

$$T_1 = T_2 = 0,064 \quad 2,5 \text{ g. o/o.}$$

Cherchons si la deuxième différence de température est suffisante pour provoquer les déplacements observés : prenons des gouttelettes

positives d'un diamètre de 30μ dont la vitesse de photophorèse est environ 3 fois plus rapide que la vitesse de chute :

$$F = 3 \text{ mg.} = 3d \times \frac{4}{3} \pi r^3 g = 30 \cdot 10^{-6} \text{ dynes.}$$

Nous supposons que le vide est suffisant pour que le raisonnement suivant soit possible : nous supposons que, par rapport à la dimension des particules, vers 2 mm. de pression, le gaz est suffisamment raréfié pour que le nombre des chocs entre les molécules qui ont frappé les faces de la gouttelette soit petit par rapport au nombre de ces molécules.

Soit T_1 et T_2 les températures absolues des deux faces, T_0 la température de l'air ambiant ; nous supposons (ce qui est un peu hasardeux) que les molécules qui heurtent la particule prennent d'un côté la température T_1 et de l'autre la température T_2 (en réalité, les molécules de gaz doivent probablement prendre une température intermédiaire entre la température T_0 et la température de la face heurtée).

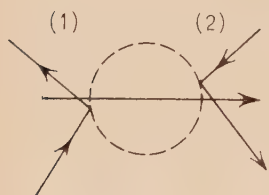


Fig. 12.

Nous nous reportons alors aux résultats de la théorie cinétique des gaz : soit n_0 le nombre de molécules par centimètre cube dont une composante de vitesse est dirigée vers les particules

dans la région (1) ; le nombre de chocs sur 1 cm^2 de surface sera :

$$v = \frac{n_0 C_0}{\sqrt{6\pi}}.$$

C_0 étant la vitesse quadratique moyenne correspondant à la température T_0 du gaz ; et de même dans la région (2) il y aura le même nombre de chocs provenant de molécules du gaz à la même température T_0 . Ces particules changent de direction en prenant les températures T_1 et T_2 ; le nombre par centimètre cube de ces particules ayant heurté la face (1) et revenant en sens inverse sera donc n_1 dans la région (1) et n_2 dans la région (2), et soient C_1 et C_2 les vitesses quadratiques moyennes correspondant aux températures T_1 et T_2 , on a :

$$v = \frac{n_1 C_1}{\sqrt{6\pi}} \quad \text{et} \quad v = \frac{n_2 C_2}{\sqrt{6\pi}} \quad \text{donc :} \quad n_1 C_1 = n_2 C_2.$$

Mais, d'autre part, par rapport à la pression p_0 du gaz que nous avons prise de 2 mm., les différences de pression qui provoquent le déplacement de la particule sont faibles. En effet, pour la surface totale de la particule, une pression de 2 mm./cm² représente sur cha-

que face de celle-ci une force de $2 \frac{10^6}{750} \times S \approx 2 \cdot 10^{-2}$ dynes, alors que les différences de pression qui provoquent le déplacement correspondent à une force de $30 \cdot 10^{-6}$ dynes.

On peut admettre dans ces conditions que n_1 et n_2 sont deux quantités peu différentes de $\frac{n}{2}$, n étant le nombre total de molécules par centimètre cube à la pression de 2 mm.

La résultante des deux forces qui s'exercent de part et d'autre de la particule est donc :

$$\begin{aligned} S \times \frac{1}{6} m(n_1 C_1^2 - n_2 C_2^2) &= \frac{1}{6} mn C_1^2 \left(1 - \frac{C_2^2}{C_1^2}\right) S \\ &= \frac{1}{2} p \left(1 - \sqrt{\frac{T_2}{T_1}}\right) S \\ &= \frac{p}{4} \left(\frac{T_1 - T_2}{T_1}\right) S \\ \frac{C_2}{C_1} &= \sqrt{\frac{T_2}{T_1}}. \end{aligned}$$

Et si comme nous l'avons vu :

$$T_1 - T_2 = 0.064,$$

on trouve $F = 38 \cdot 10^{-6}$ dynes.

Cette valeur est un peu supérieure à la précédente ; mais il faut tenir compte du peu de rigueur du raisonnement, de l'erreur commise sur α par l'application des lois de Lambert et Beer à des solutions aussi concentrées ; on ne peut enfin parler à ces pressions d'un coefficient de conductibilité bien défini, le libre parcours moyen étant de l'ordre de grandeur des dimensions de la gouttelette ; il faudrait reprendre le raisonnement que nous avons fait précédemment, raisonnement valable pour une pression de 2 cm., mais non pour une pression plus basse.

Malgré toutes ces réserves, les forces radiométriques résultant des différences de température calculées à partir des valeurs des coefficients d'absorption mesurés sont bien de l'ordre de grandeur des forces réellement observées.

L'effet peut-il être immédiat ? — Nous venons de montrer, dans le paragraphe précédent que l'échauffement produit par le faisceau lumineux peut être suffisant pour expliquer la vitesse de la photophorèse positive des plus grosses gouttelettes.

Mais une autre objection vient tout de suite à l'esprit pour expliquer la photophorèse par les forces radiométriques ; l'échauffement des particules ne peut être immédiat.

Le problème est facile à mettre en équation, au moins dans le cas du mur précédemment traité.

La quantité de chaleur absorbée pendant un temps dt par un « mur » absorbant d'épaisseur e est :

$$dq_1 = (1 - e^{-\alpha e}) \frac{I_0}{J} dt$$

et la quantité de chaleur perdue pendant le même temps :

$$dq_2 = 2(T - T_0)K_1 dt,$$

T_0 étant la température de l'air extérieur et K_1 étant comme précédemment le coefficient de conductibilité externe de la particule (équation vraie pour l'unité de surface de celle-ci).

Nous confondrons T et la température moyenne de la particule ; les différences de température entre les différents points de la particule sont petites par rapport à la différence de température entre les parois et l'air extérieur.

Cette quantité de chaleur $dq_1 - dq_2$ sert à échauffer la particule d'un certain nombre de degrés.

$$dT = \frac{1}{Ce} (dq_1 - dq_2)$$

C = chaleur spécifique de la particule.

On obtient alors une équation différentielle du premier ordre à coefficients constants :

$$\frac{dT}{dt} + \frac{2K_1 T}{Ce} - \frac{1}{Ce} \frac{I_0}{J} (1 - e^{-\alpha e}) - \frac{2K_1 T_0}{Ce} = 0$$

et en posant pour $t = 0$ $T = T_0$ on obtient :

$$T - T_0 = \frac{I_0}{2K_1 J} (1 - e^{-\alpha e}) \left(1 - e^{-\frac{2K_1 t}{Ce}} \right)$$

équation qui nous donne la température moyenne de la particule au temps t .

La constante de temps est $\frac{2K_1}{Ce} = \lambda$ et le temps d'échauffement à 90 o/o :

$$\theta = \frac{2,3}{\lambda} = \frac{2,3Ce}{2K_1}.$$

Nous prendrons comme valeur moyenne de la chaleur spécifique d'hydrocarbures en C^9 , C^{10} ... $C = 0,4$.

Comment déterminer la valeur de K_1 ? — Le coefficient K_1 d'échange superficiel varie avec la forme du corps considéré et ses

dimensions. Alors que pour une surface plane très étendue, verticale ou horizontale, ce coefficient est d'environ 10^{-3} C. G. S. (watt/cm², degré, seconde), il peut être mille fois plus élevé et valoir une unité C. G. S. dans le cas de fils très fins d'un diamètre de 5 μ . Il vaut environ deux fois moins, c'est-à-dire 0,5 C. G. S., pour des fils de 10 μ de diamètre, et 0,2 C. G. S. pour des fils de 20 μ de diamètre (cf. Bory, *Echanges thermiques par convection naturelle entre l'air et les fils*, Thèse, déc. 1943 et Charles Rivière, *Essai sur le pouvoir refroidissant des gaz*, 1884).

Comme nous ne pouvons mesurer ce coefficient pour nos particules fines ou gouttelettes, nous supposons que le coefficient superficiel d'échange de ces gouttelettes est du même ordre de grandeur que celui des fils de même diamètre (il devrait même être un peu supérieur, K_1 peut augmenter plus vite dans le cas des gouttelettes que dans celui des fils fins, où une dimension est encore très grande par rapport aux deux autres).

Dans ces conditions, nous pourrions prendre comme coefficient d'échange superficiel (en calories g./cm², degré et seconde) pour des gouttelettes de 10 μ de rayon, $5 \cdot 10^{-2}$, de 5 μ de rayon, 10^{-1} , etc., le temps d'échauffement des gouttelettes de 10 μ de rayon sera alors :

$$\theta = \frac{2,3 \times 0,4 \times 10^{-3}}{5 \cdot 10^{-2}} = 1,8 \cdot 10^{-2} \text{ sec.}$$

de l'ordre du centième de seconde.

On voit que ce temps est très court et pratiquement difficile à mesurer, même pour les grosses gouttelettes ; ce temps varie rapidement avec la dimension des gouttes, en effet, si e diminue, K_1 augmente plus vite que e , et $\frac{e}{K_1}$ diminue plus vite que e^2 ; les plus petites particules de brouillard et de fumée ont un mouvement pour ainsi dire instantané.

Remarque I. — On peut noter que s'il s'agit de plaques, le coefficient d'échange superficiel est plus petit (il n'y a qu'une dimension très petite par rapport aux deux autres). Par conséquent θ est plus long.

Pour les plaques, contrairement à ce qui se passe dans le cas d'aérosols, la photophorèse, tout comme les forces radiométriques, n'est plus instantanée (on s'est souvent servi de cette inertie pour mesurer la pression de radiation).

Remarque II. — Nous avons considéré que $K_1 e$ était petit par rapport à $2K$ et nous avons négligé $K_1 e$ devant $2K$, dans notre évaluation de la différence de température $T_1 - T_2$.

En fait, $K_1 e$ est de l'ordre de $10^{-3} \times 5 \cdot 10^{-2} = 5 \cdot 10^{-5}$ et $2K$ (huile Diesel) $= 2 \cdot 10^{-4}$, mais la valeur de K_1 est cependant incertaine, et il se peut que la différence de température $T_1 - T_2$ soit diminuée dans une certaine proportion quand il s'agit de gouttelettes de brouillard. Au contraire, s'il s'agissait de particules solides K est de l'ordre de 10^{-1} ou 10^{-2} et $\gg K_1 e$ qui est toujours de l'ordre de 10^{-4} .

(Le coefficient K_1 varie peu en fonction de la pression; presque constant entre la pression atmosphérique, et une pression de l'ordre du centimètre, il diminue un peu plus rapidement entre 1 cm. et 1 mm.).

Remarque III. — On peut voir sur le cliché n° 14 que certaines grosses particules de brouillard semblent ne pas démarrer immédiatement.

De même, elles ne s'arrêtent pas brusquement (Temps d'établissement du régime permanent d'environ 1/200 de seconde).

Cependant, pour être sûr que ce temps d'établissement est dû à l'inertie de la photophorèse, il faudrait perfectionner le système de coupure du faisceau lumineux.

Remarque IV. — La température moyenne des particules est donnée par :

$$T - T_0 = \frac{I_0}{2K_1 J} (\alpha e) \quad (\text{Régime permanent})$$

$T - T_0 = 10^\circ$ (particules de 10μ de rayon de concentration max.).

On comprend que les gouttelettes de brouillard d'huile colorée ne s'évaporent pas.

REMARQUE

Courants de convection à l'intérieur des gouttelettes. — Nous avons jusqu'à présent négligé les échanges de température par convection qui pouvaient avoir lieu à l'intérieur des gouttelettes liquides. En général, dans un liquide, les échanges de température par convection ne sont nullement négligeables, et sont même plus importants, quand la viscosité du liquide n'est pas trop grande, que les échanges par simple conductibilité thermique.

Nous calculerons tout d'abord les différences de température entre deux points du liquide, en supposant qu'il n'y a pas de courants de convection, puis nous en déduirons la force motrice qui en résulte, force qui d'ailleurs est supérieure à celle qui s'établit en régime permanent dans le liquide, puisque les courants de convection ont justement pour effet de diminuer cette différence de température.

Il ne saurait être question pour nous de faire une étude détaillée de ces courants de convection, cette étude serait très compliquée et ne nous donnerait que des résultats tout à fait incertains (cf. par exemple Henri Levêque, *Thèse Paris*, 1928. Refroidissement des corps par convection). Simplement, nous montrerons que la vitesse de ce mouvement de convection est toujours inférieure à une certaine vitesse très faible, même pour les plus grosses gouttelettes, et que par conséquent, à l'approximation dont nous avons besoin ici, ces courants de convection sont négligeables. Nous pouvons supposer qu'au début, les courants de convection sont faibles près des parois, entre les différents points desquelles les différences de température sont faibles, par rapport à leur valeur au centre de la gouttelette, le centre de la gouttelette étant plus chaud que l'extérieur.

Supposons qu'entre deux points A et B, il y ait une différence de température $t - t_0$; il en résulte par unité de volume une force (où β = coefficient de dilatation du liquide): $\rho_0 g \beta (t - t_0)$ soit pour un volume dv : $dv \rho_0 \beta (t - t_0)$.

On peut dans cette expression remplacer $t - t_0$ par sa valeur maximum calculée d'après les équations du chapitre précédent.

$t - t_0 = 1^\circ$ (entre la surface de la particule et le centre de celle-ci dans le cas des particules liquides les plus absorbantes).

D'autre part, reprenons la définition de la viscosité: supposons deux feuilles parallèles, l'une mobile par rapport à l'autre; le gaz est entraîné par cette feuille mobile à la vitesse $V(x)$, x étant sa distance à la feuille.

La force par unité de surface par suite de la viscosité est donc:

$F = \eta \frac{dV}{dx}$ (si V est une fonction linéaire de l'abscisse x) ou, si ds est la surface:

$$F = ds \eta \frac{dV}{dx}$$

Nous supposerons ici que le mouvement se produit entre le milieu de la particule où les courants de convection à l'instant initial ne sont pas négligeables et le bord de celle-ci où ils le sont; le problème revient donc au problème élémentaire précédent:

$$dv \rho_0 g \beta (t - t_0) = ds \eta \frac{dV}{dx}$$

avec au maximum $F = dv \rho_0 g \beta (t - t_0)$:

$$\frac{dV}{dx} = \frac{1}{\eta} dx \rho_0 g \beta (t - t_0)$$

β pour les liquides est de l'ordre de 10^{-6} .

Nous remplacerons dx par sa valeur maximum : 10 microns = 10^{-3} cm. et nous obtiendrons : η est supérieur à 10^{-2} :

$$\frac{dV}{dx} \leq 10^2 \times 10^{-3} \times 10^3 \times 10^{-4}$$

$\frac{dV}{dx} = 10^{-2}$, $V = 10^{-2}x$ par seconde, et cela malgré toutes les approximations par excès que nous avons faites.

En une seconde, dans le cas des plus grosses gouttelettes et des plus absorbantes, le déplacement des parties les plus chaudes de la gouttelette au centre de celle-ci n'est donc que du centième environ du rayon de la gouttelette au grand maximum ; en général les particules ne restent pas si longtemps dans le faisceau lumineux ; on peut donc dans tous les cas, et même pour les gouttelettes les plus grosses et les plus absorbantes, négliger les courants de convection internes.

On peut relier ce fait, d'ailleurs, à ce que des gouttelettes très petites se comportent en réalité comme des sphères rigides.

II. — Théories de l'effet de photophorèse négative.

Nous venons de voir que les forces radiométriques expliquent, ou du moins semblent expliquer fort bien l'effet de photophorèse positive.

Au contraire, de très réelles difficultés surgissent lorsqu'on veut expliquer l'effet négatif, et cependant la photophorèse négative présente toutes les particularités caractéristiques de la photophorèse positive ; l'effet est « immédiat », les mêmes gouttelettes peuvent être positives ou négatives selon la longueur d'onde moyenne du faisceau lumineux ; pour une même grosseur de particules, l'effet négatif augmente quand la pression diminue de la même manière que l'effet positif. Il semble donc que l'on doive avoir recours à une théorie basée sur un échauffement plus grand de la face postérieure de la particule, que l'échauffement correspondant de sa face antérieure.

Il y a peu de théories de cet effet négatif. La théorie de M. Tazuin (29) fait intervenir un phénomène d'interférence entre l'onde incidente et l'onde diffusée par chaque molécule. Cette théorie est basée essentiellement sur l'expérience.

Examinons en effet un aérosol formé de particules transparentes ou peu absorbantes (fumée de tabac, ou brouillard de vaseline par exemple) dont la photophorèse est nulle ou négative ; cet aérosol ayant été introduit dans un petit tube vertical en verre, éclairé horizontalement par un faisceau lumineux intense ; regardons-le en

neus plaçant successivement dans les directions (1) (2) (3) ou (4), la lumière diffusée dans les directions 1 ou 2 est beaucoup moins intense que celle diffusée dans la direction (3) ou dans la direction (4) ; dans ces deux dernières directions, l'aérosol paraît extrêmement brillant alors qu'on le voit très peu dans la position (1).

Par contre les aérosols formés de particules plus grosses diffusent une lumière au moins aussi intense vers l'avant que vers l'arrière ; on pourrait donc penser que ces deux phénomènes : photophorèse négative et diffusion intense vers l'avant de la particule sont étroitement liés ⁽¹⁾.

L'explication de la photophorèse négative serait alors la suivante : l'amplitude diffusée par chaque molécule est en phase avec l'onde incidente en chaque point ; elle s'ajouterait donc à l'amplitude incidente ; il y aurait ainsi une accumulation d'énergie sur la face F_2 de sortie du faisceau en une sorte de frange brillante à cet endroit ; d'où un échauffement plus grand de cette face et un mouvement de photophorèse négative.

Cette explication aurait le grand avantage d'être tout à fait générale et de ne dépendre ni de la forme ni de la nature des particules.

D'autres auteurs ont essayé de trouver ailleurs l'origine de la photophorèse négative ; dans le cas particulier de gouttelettes sphériques, ne pourrait-on penser qu'un effet de lentille puisse se produire, provoquant un échauffement plus considérable de la face de sortie du faisceau que l'échauffement correspondant de la face d'entrée ?

Echauffement des particules sphériques absorbantes. — L'effet d'attraction peut se produire dans ce cas si on est en présence de particules faiblement absorbantes de rayon grand par rapport à la longueur d'onde.

Le problème a été traité par Rubinowicz (2), Laski et Zerner (3) qui l'ont mis en équations, ainsi que par M. Tauzin (18). Il n'est d'ailleurs pas simple ; les calculs sont inextricables, même si on suppose que la lumière incidente est monochromatique et naturellement si on néglige les courants de convection à l'intérieur de la gouttelette (nous avons d'ailleurs montré qu'ils sont pratiquement négligeables). Ces auteurs aboutissent aux conclusions suivantes :

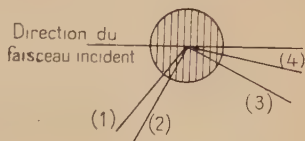


Fig. 13.

⁽¹⁾ Cf. par exemple au sujet de la théorie de Mie, R. RUEDY, *Canadian Journal of Research*, oct.-déc. 1943, A 21, nos 10 et 12, 79-88 et 99-109 et 4 juillet 1944, 22, n° 3, 53-56.

Si le rayon r des gouttelettes est $< \lambda$, l'effet radiométrique doit être positif; si $r \gg \lambda$, l'effet radiométrique doit être négatif et si r augmente encore l'effet redevient positif.

Effectivement nous avons vu que si le rayon augmente, l'effet de photophorèse négative change de sens; on ne peut jamais constater, si r devient de l'ordre de grandeur de la longueur d'onde ou inférieure, un retour à l'effet positif.

Il faudrait tenir compte du fait que la lumière incidente n'est pas monochromatique, et aussi il n'est peut-être pas légitime de négliger la rotation de la gouttelette due au mouvement brownien. Enfin pour définir la température du gaz en contact avec la gouttelette, il faudrait pouvoir considérer un élément de volume de gaz très grand par rapport au libre parcours moyen.

Conclusion.

En résumé s'il est possible que sur des gouttelettes de brouillard suffisamment grosses, l'effet de lentille puisse produire un échauffement plus intense de la face avant de la gouttelette que celui de la face arrière, cette théorie ne saurait expliquer la photophorèse négative des gouttelettes les plus fines, dont le rayon est de l'ordre de grandeur de la longueur d'onde. D'autre part, elle ne tient pas compte du fait que la photophorèse négative est un phénomène général qui ne dépend pas de la forme des particules et qui peut même se produire pour des particules d'indice inférieur à 1.

La théorie de M. Tauzin aurait au contraire l'avantage d'expliquer d'une manière générale la photophorèse négative, même s'il s'agit de particules liquides; cependant nous rechercherons dans le chapitre suivant si, en plus de ces deux phénomènes, on peut trouver une troisième explication éventuelle de l'effet négatif dans une propriété générale des lames minces.

M. Tauzin (30) a proposé tout dernièrement une nouvelle théorie de la photophorèse négative pour compléter sa théorie précédente, la diffusion cohérente lui paraissant insuffisante pour expliquer la photophorèse négative.

Supposons que l'on soit en présence d'une feuille mince d'indice supérieur à 1; la réflexion verre-air sur la face de sortie est en phase avec l'amplitude réfléchie sur cette face. Donc si on néglige les différentes réflexions successives et si A est l'amplitude de la vibration incidente, a l'amplitude réfléchie lors de la première réflexion, on a près de la face de sortie du faisceau lumineux une énergie $(A + a)^2$ supérieure à sa valeur sur la face d'entrée, ceci à condition bien entendu que le coefficient d'absorption soit négligeable.

Dans le cas du verre, par exemple, $a^2 = 0,04A^2$ et $(A + a)^2 = 1,44A^2$.

On peut calculer l'énergie totale sur la face F_2 de sortie du faisceau

lumineux en tenant compte des différentes réflexions successives, et on obtient une énergie totale plus grande sur F_2 que sur F_1 , tant que le coefficient d'absorption n'atteint pas une certaine limite.

Pour les particules fortement absorbantes, la théorie de M. Tauzin fait intervenir la diminution des constantes optiques des lames minces lorsque l'épaisseur décroît. Il est intéressant de remarquer que sur ce point cette théorie se rapproche de celle que M. Thibaud avait déjà proposée. Toutefois, alors que M. Tauzin suppose que le coefficient d'absorption diminue également dans toute l'épaisseur de la lame, celle de M. Thibaud suppose une variation continue de ce coefficient avec l'épaisseur de la lame.

Enfin la théorie de M. Tauzin ne dépend pas de la forme des particules ; elle reste valable si on remplace les deux plans F_1 et F_2 par des surfaces courbes.

CHAPITRE III

LA THÉORIE DE LA PHOTOPHORÈSE NÉGATIVE PEUT-ELLE FAIRE INTERVENIR UNE PROPRIÉTÉ GÉNÉRALE DES LAMES MINCES ?

Il résulte des chapitres précédents que la photophorèse négative ne dépend pas de la forme des particules mais uniquement de leur dimension : les deux théories précédentes sont basées sur un échauffement de la face opposée à la lumière supérieur à l'échauffement de la face avant. On pourrait, semble-t-il, imaginer tout aussi bien que c'est la face avant qui s'échauffe moins que le reste de la particule, en rattachant cet effet à une propriété très générale des lames minces.

Appliquons à une lame très mince, d'argent par exemple, les équations ordinaires de la théorie électromagnétique : on peut tracer les courbes donnant les facteurs de réflexion et de transmission de la lame à partir des constantes du métal massif. On s'aperçoit que les points expérimentaux qui coïncidaient avec les points théoriques tant que la lame avait une épaisseur supérieure à 15 μ , s'en éloignent de plus en plus quand l'épaisseur de la lame décroît au-dessous de cette épaisseur critique. Cela peut nous conduire à admettre que les constantes optiques de la lame varient avec son épaisseur : en particulier son coefficient d'absorption tend vers zéro avec l'épaisseur. On peut citer à ce sujet les travaux de P. Rouard, M. Perrot, et de nombreux autres auteurs.

Cette propriété est très générale et tous les métaux la présentent, l'épaisseur critique étant toujours de cet ordre de grandeur ; cette épaisseur semble augmenter si la lumière utilisée est infrarouge.

Les différents auteurs ne sont du reste pas d'accord sur l'interprétation de ce phénomène, et un certain nombre d'expériences ont mis en évidence l'importance de l'adsorption et également celle de la direction des petits cristaux métalliques dont ces surfaces sont formées.

Ces expériences sont d'ailleurs très délicates (difficulté de définir une « épaisseur équivalente »).

Drude, dans son interprétation de ce phénomène, à la fin du siècle dernier faisait intervenir l'organisation de l'onde incidente très près de la surface de séparation de deux milieux d'indices différents.

Quant à nous, sans prendre parti dans cette discussion qui déborde très largement la simple étude de la photophorèse, il nous a semblé intéressant de rechercher quelle épaisseur e_1 , non absorbante sur la face d'entrée serait susceptible d'annuler l'effet de photophorèse positive.

Nous reprendrons pour cela le problème du mur traité précédemment. Nous supposons que le coefficient d'absorption est très faible dans une certaine tranche près de la face d'entrée, d'épaisseur e_1 et soit e l'épaisseur du mur où le coefficient d'absorption est α .

Dans cette zone (2) on a toujours :

$$K \frac{d^2 T}{dx^2} + Be^{-\alpha x} = 0$$

et dans la zone (1) :

$$K \frac{d^2 T}{dx^2} = 0.$$

De même on a toujours les équations :

$$(2) \quad K \left(\frac{\partial T}{\partial x} \right)_{x=0} = K_1 (T_1 - T_0)$$

et de même :

$$(3) \quad -K \frac{\partial T}{\partial x} \Big|_{x=e+e_1} = K_1 (T_2 - T_0).$$

Soit T'_1 la température de la surface de séparation des deux zones.

On trouve, si $K_1 e_1 \ll K_1$ ce qui est toujours vérifié :

$$\begin{aligned} T_1 - T_2 &= (T_1 - T'_1) + (T'_1 - T_2) = \frac{1}{6} \frac{Bae^3}{2K + K_1 e} - \frac{Bae}{2K_1 \alpha} \frac{K_1 e_1}{K + K_1 e_1} \\ &= Be \left(\frac{-e_1}{2K + K_1 e_1} + \frac{1}{6} \frac{ae^2}{2K + K_1 e_1} \right). \end{aligned}$$

Dans le cas de particules de très faible absorption (particules de brouillard, même assez grosses), on voit que $T_1 - T_2$ peut s'annuler pour de très faibles valeurs de e_1 :

$$e_1 = \frac{1}{6} \alpha e \times e \text{ (gouttes négatives : } \alpha e = \frac{1}{200} \text{ pour } e = 10 \mu)$$

$$e_1 = \frac{1}{6} \times \frac{1}{200} \times 10 = \frac{1}{120} \mu.$$

Les épaisseurs trouvées sont bien dans ce cas de l'ordre de grandeur des épaisseurs infimes. D'ailleurs il se peut que, dans le cas des liquides de faible coefficient d'absorption, cette épaisseur soit un peu plus élevée que dans le cas des métaux.

Remarque. — Dans le cas des corps solides absorbants, e est souvent inférieur à un micron, αe peut être de l'ordre du $1/10$, on obtient une épaisseur e_1 qui est toujours du même ordre de grandeur [$1/100 \mu$].

En résumé. — Cette explication pourrait convenir aussi bien au cas des liquides qu'à celui des particules solides : dans le cas des solides, le coefficient de conductibilité thermique étant beaucoup plus grand, et la différence de température entre l'avant et l'arrière de la particule étant proportionnelle à $1/K$, il sera toujours nécessaire d'avoir un coefficient d'absorption plus grand pour obtenir la même différence de température. La valeur de e_1 étant toujours du même ordre de grandeur, l'épaisseur critique de la lame pour laquelle la photophorèse change de signe est donc beaucoup plus petite que dans le cas des particules liquides (il est en général inférieur au micron, sauf dans certains cas particuliers).

Dans le cas de feuilles minces, l'épaisseur critique serait donnée en fonction du coefficient d'absorption par $e = \sqrt{\frac{6e_1}{\alpha}}$.

Nous voyons également ici que tant que le coefficient d'absorption est suffisamment faible, l'épaisseur critique est inversement proportionnelle à la racine carrée de celui-ci.

Dans le cas d'une particule sphérique, le calcul est très compliqué et incertain.

Néanmoins, à simple titre d'indication, nous pouvons comparer le rayon critique des gouttelettes de brouillard, rayon que nous avons mesuré à leur concentration (le coefficient d'absorption, toujours inférieur à 10^{-2} par μ) étant en première approximation proportionnel à la concentration :

Concentration	Rayon critique
1 0/0	9 μ
1,5 0/0	7 μ
2,5 0/0	4,5 μ

Nous voyons que la théorie présentée pourrait convenir à tous les cas. Néanmoins, le problème étant tout spécialement complexe, il

n'est certainement pas exclu qu'à cet effet s'ajoute, dans le cas des particules solides à coefficient de diffusion élevé, l'effet de diffusion cohérente et aussi l'effet de réflexion décrit par M. Tauzin dans sa plus récente théorie. Enfin un effet secondaire peut parfois être dû à la pression de radiation ou à la forme spéciale (sphérique par exemple) des particules.

D'autre part, nous le verrons dans le chapitre suivant, certaines particules peuvent être photonégatives pour la même raison que d'autres sont animées de magnétophotophorèse négative ; leur forme et la présence de zones superficielles plus absorbantes peuvent, dans certains cas, expliquer ce phénomène.

CHAPITRE IV

THÉORIE DE LA PHOTOPHORÈSE DES PARTICULES SOLIDES

Mouvements en hélice, mouvements oscillatoires, mouvements stationnaires.

M. Tauzin a exposé la théorie de la magnétophotophorèse, et expliqué ce phénomène, comme nous l'avons vu, par une orientation des particules sous l'influence d'un champ magnétique et la présence simultanée de régions plus absorbantes (défauts superficiels) (parfois même le champ magnétique terrestre suffit à provoquer cette orientation). Nous avons vu que cette orientation par un champ magnétique peut provoquer non seulement de la magnétophotophorèse « longitudinale » dans le sens du champ magnétique ou en sens contraire, mais également des mouvements en hélice.

D'autre part, nous avons vu également que Ehrenhaft veut assimiler l'explication de la photophorèse longitudinale et de la magnétophotophorèse. Selon lui, une particule pourrait acquérir des charges magnétiques unipolaires dans un faisceau lumineux intense : il existerait un champ magnétique parallèle à la direction de propagation du faisceau lumineux. En réalité, il n'existe aucun champ magnétique parallèle à la direction du faisceau lumineux ; d'autre part nous avons vu qu'il n'est nullement indispensable de supposer l'existence de pôles magnétiques « isolés » pour expliquer la magnétophotophorèse ; cependant le faisceau lumineux semble bien, au moins dans certains cas, orienter les particules solides.

Nous pouvons d'ailleurs constater une certaine analogie entre

certains mouvements proprement photophorétiques, et la magnétophotophorèse de certaines poudres : ce sont très souvent des poudres (poudres de colorants, poudres de divers métaux, poudre de graphite) présentant par ailleurs une magnétophotophorèse intense pour des particules assez nombreuses qui contiennent un grand nombre de particules dont le mouvement en hélice a une grande amplitude, et par ailleurs un certain nombre de particules qui présentent vers quelques centimètres de pression des mouvements divers qu'on ne peut d'ailleurs ranger dans les mouvements de magnétophotophorèse (ces mouvements dépendent seulement de la direction du faisceau lumineux).

Nous avons étudié spécialement ces différents mouvements dans le cas de la poudre de graphite. La plupart des particules de graphite présentent une photophorèse longitudinale, et des mouvements en hélice, comme les particules que nous avons étudiées au titre I^{er}, mais de plus un certain nombre de particules de graphite restent immobiles, au moins en moyenne, dans la partie supérieure, ou dans la partie inférieure du faisceau lumineux (clichés 20, 22) ou encore à un certain endroit à l'intérieur de ce faisceau ; certaines particules tombent plus lentement lorsqu'elles sont éclairées, qu'en l'absence de faisceau lumineux, d'autres décrivent des cercles verticaux, de plus ou moins grand diamètre (cliché 20) en présentant souvent, comme l'a noté Ehrenhaft, une seconde période.

Un certain nombre de particules décrivent des cercles horizontaux d'autres oscillent horizontalement entre deux points déterminés A et B du faisceau lumineux ; un assez grand nombre d'ailleurs parmi ces dernières oscillent également le long de leur trajectoire moyenne, avec une deuxième période ; cette deuxième période d'oscillation est très souvent différente, selon que la particule se dirige de A en B, ou de B en A, ainsi que le montre le cliché 21.

Un certain nombre d'autres particules présentent de la magnétophotophorèse proprement dite (décrivant des cercles, perpendiculaires à la direction du champ magnétique terrestre).

D'autres enfin ont des trajectoires tout à fait irrégulières ; elles se trouvent souvent dans des régions où l'intensité de la lumière varie beaucoup, sont orientées plus ou moins par le champ magnétique ou par le faisceau lumineux ; enfin la trajectoire d'un certain nombre de particules est modifiée quand elles passent dans le voisinage d'une autre particule (probablement par un effet électrostatique) (1).

M. Tauzin parle bien d'une certaine orientation de la particule due essentiellement, en l'absence de champ magnétique, à la viscosité de l'air, et cette explication semble devoir suffire dans les cas où le

(1) On note ces différents phénomènes, bien qu'à un degré moindre, et plus rarement sur de nombreuses poudres (Fer oméga, CuO, etc. Cf. cliché 6).

mouvement en hélice de la particule est « oblique » par rapport à la direction du faisceau lumineux. Mais, dans de nombreux cas, les mouvements en hélice s'effectuent bien perpendiculairement à la direction du faisceau lumineux ; de même les mouvements stationnaires et circulaires des particules de graphite s'effectuent bien dans un plan vertical normal au faisceau lumineux, de même que l'on a vu les mouvements en hélice dans le cas de la magnétophotophorèse s'effectuer dans un plan normal à la direction du champ magnétique.

Comment se produit l'orientation des particules dans le faisceau lumineux. — Supposons qu'une particule fortement absorbante tombe de telle manière que son plus grand axe principal d'inertie se trouve par exemple perpendiculaire au faisceau lumineux (le raisonnement est d'ailleurs général).

Nous supposerons que cette particule est plus épaisse en bas qu'en haut, au moins en moyenne. Dans ces conditions la différence de température $T_1 - T_2$ qui s'établit entre les deux faces de la particule sera plus importante en bas de la particule que dans sa partie supérieure. Cette différence de température est, comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent (problème du mur), proportionnelle à la troisième puissance de l'épaisseur.

Remarque I. — On peut encore simplifier le raisonnement en supposant que la particule est de révolution, le rayon étant fonction de l'abscisse de x .

Le centre G de la particule est le point tel que l'on ait : $\Sigma mx = 0$, ou encore si l'on suppose la particule homogène : $\Sigma \rho x \pi^2 dx = 0$. Les forces radiométriques qui s'exercent sur cette particule sont proportionnelles à sa surface, donc pour chaque abscisse x à $\pi r dx$ et également à la troisième puissance du rayon ; donc à $\pi r^4 dx$.

On a $\int \pi \rho r^2 x dx = 0$ par rapport au centre de gravité : on n'aura donc généralement pas : $\int \pi r^4 x dx = 0$.

D'où un mouvement de rotation dû aux forces radiométriques autour du centre de gravité, et l'orientation de la particule sous l'influence du faisceau lumineux.

Cela ne suppose pas forcément que les forces radiométriques sont proportionnelles à la troisième puissance de r , mais seulement qu'elles ne sont pas proportionnelles simplement à r . L'orientation peut également se produire dans le cas de la photophorèse négative, cependant, si les particules sont très petites, cette orientation risquera d'être constamment entravée par le mouvement brownien.

Remarque II. — Nous avons supposé qu'il s'agissait ici de différences d'épaisseur ; mais de simples inhomogénéités à l'intérieur de la particule produiraient le même résultat.

Remarque III. — La particule tourne bien autour de son plus grand axe d'inertie, mais la différence $T_1 - T_2$ s'établit, comme nous l'avons vu, au bout d'un temps très court, surtout dans le cas des particules solides. Ce temps d'établissement est beaucoup plus court que la période de la particule autour de cet axe.

Dans ces conditions, la particule poussée davantage dans sa partie inférieure par les forces radiométriques que dans sa partie supérieure tendra à se diriger dans le sens du faisceau lumineux.

On peut d'ailleurs voir facilement que cette position sera une position d'équilibre stable; supposons en effet que la particule dépasse un peu cette position; dans ce cas la différence de température toujours supérieure à l'extrémité la plus grosse de la particule tendrait à la ramener dans la direction du faisceau lumineux.

Nous avons supposé implicitement, précédemment, que la particule avait une forme allongée; si la forme de la particule est quelconque, l'effet précédent pourra encore exister, les différences d'épaisseur étant en moyenne plus grandes dans le sens de la plus grande dimension de la particule; si deux axes d'inertie sont à peu près égaux, la particule pourra osciller entre deux positions d'équilibre stable; c'est ce qui se passe en particulier dans le cas des particules oscillant horizontalement entre deux points fixes; leur deuxième période d'oscillation est différente suivant que c'est un axe d'inertie ou l'autre qui se trouve orienté dans la direction du faisceau lumineux (cliché 21).

Dans ces conditions, l'orientation des particules par le faisceau lumineux permet d'expliquer leur mouvement en hélice de la même manière que l'on peut expliquer le mouvement en hélice des particules soumises à l'effet de magnétophotophorèse par leur orientation dans le sens du champ magnétique.

D'autre part certaines particules sont animées d'un mouvement de rotation perpendiculaire à la direction du faisceau lumineux et stationnaire, la particule ne se déplaçant pas dans le sens du faisceau. On remarquera très simplement, comme Ehrenhaft l'a fait, qu'une modification de l'emplacement du foyer du faisceau lumineux ne modifie pas la distance séparant la particule du foyer; la particule est en équilibre à un certain endroit du faisceau lumineux; si on éloigne le foyer (ou bien que l'on diminue d'une manière quelconque l'intensité du faisceau lumineux (cf. cliché 12)) la particule s'en rapproche, et semble douée, selon que l'on est d'un côté ou de l'autre de ce foyer, d'une photophorèse positive ou négative. Si au contraire on rapproche le foyer, la particule s'en éloigne.

Supposons que la région voisine d'une des extrémités (l'extrémité A par exemple) soit, pour une raison quelconque, plus chaude que la région voisine de B (zones superficielles plus absorbantes). La parti-

cule se dirigera dans le sens AB. Mais à un certain point du faisceau bien que la région voisine de B soit moins absorbante que la région voisine de A elle s'échauffera davantage, l'intensité du faisceau par unité de surface étant plus grande. Si la particule était tout d'abord « positive » elle aura tendance à devenir « négative » et *vice versa*, il y aura donc une position d'équilibre stable. Si on diminue l'intensité du faisceau lumineux au moyen d'un écran, par exemple, la différence d'énergie par unité de surface entre les régions A et B diminue et la particule redevient positive (ou négative).

D'autre part, il résulte de la théorie de M. Tauszin que les particules tournent toujours une même face vers l'intérieur de leur trajectoire en hélice. Ceci joint à l'existence d'un certain gradient d'énergie dans le faisceau permet d'expliquer ce fait surprenant que nous avons déjà noté : les particules sont stables en hauteur, et ne tombent sous l'effet de la pesanteur que si l'on supprime le faisceau lumineux.

PÉRIODES D'OSCILLATION

1) *Période de l'hélice.* — Cette période est la même que la période de rotation de la particule autour de son axe d'inertie ; supposons la particule dans le vide ; elle tourne uniformément autour de son axe, la vitesse angulaire de cette particule étant égale à la vitesse initiale. Si dans l'air les chocs moléculaires étaient négligeables, la particule freinée par la viscosité de l'air s'arrêterait de tourner au bout d'un temps très court.

Si au contraire les chocs moléculaires augmentent, la particule tourne jusqu'à ce qu'un nouvel équilibre soit réalisé ; la composante de l'impulsion tangente à la particule arrive à être compensée par la composante tangente à la particule des forces de viscosité ; à ce moment, la particule tourne avec une vitesse angulaire constante. Cet équilibre dépend de la pression, et on ne peut parler de périodes propres de la particule dans l'air.

2) *Période des petites oscillations.* — La particule n'est pas orientée d'une manière rigide, elle tend à être déplacée de sa position d'équilibre par les chocs moléculaires ; elle effectue donc autour de cette position des « petits mouvements ». La force de rappel dépend de l'empilement des inhomogénéités à l'intérieur de la particule, et de la pression, elle est différente de la période d'oscillations libres. C'est ici la cause de la deuxième période d'oscillation des hélices multiples.

Conclusion.

Nous avons vu dans le cas de la magnétophotophorèse que le sens positif ou négatif de la particule, l'orientation acquise, était déter-

miné par la présence de zones superficielles plus ou moins absorbantes près des extrémités de la particule.

Il y aura donc ici aussi possibilité de photophorèse positive ou négative due simplement à la présence de ces impuretés ou défauts superficiels au voisinage des extrémités de la particule.

Néanmoins, cette cause, comme nous l'avons vu, n'est pas primordiale; des particules sphériques présentent cependant de la photophorèse négative (ou positive).

De même, la photophorèse négative existe pour les plaques et feuilles minces; seul le phénomène oscillatoire est conditionné par les différences d'épaisseur ou autres irrégularités des particules solides; la simple orientation des particules sous l'effet du faisceau lumineux ne saurait expliquer la photophorèse négative des gouttelettes les plus fines.

CONCLUSION

La théorie de la photophorèse semble bien devoir être basée sur les forces radiométriques.

Celles-ci expliquent d'une manière satisfaisante :

- a) L'électrophotophorèse et la magnétophotophorèse.
- b) L'augmentation de la vitesse de photophorèse dans un vide de quelques centimètres et sa disparition dans une atmosphère très raréfiée.
- c) Le rôle du coefficient d'absorption.
- d) Le rôle du coefficient de conductibilité thermique.
- e) L'effet immédiat.
- f) L'ordre de grandeur des forces de photophorèse.
- g) Les mouvements en hélice et autres mouvements divers.
- h) L'augmentation du mouvement brownien.

La seule difficulté de cette interprétation consiste à donner une explication de la photophorèse négative; différentes raisons peuvent être invoquées; la théorie de M. Tauzin, qui a évidemment l'avantage de se baser sur des expériences dont la valeur est indéniable; cependant il est probable que dans le cas de particules sphériques, telles que les gouttelettes liquides, un effet de lentille appréciable peut se produire (et même parfois dans le cas de particules solides). La réflexion en phase sur la face de sortie apporte aussi sans doute une contribution très appréciable à la photophorèse négative.

D'autre part il faut réserver certains cas particuliers, où la photophorèse négative a lieu, comme la magnétophotophorèse, par suite

d'une orientation produite par le faisceau lumineux, et de la présence de zones plus absorbantes vers l'arrière de la particule (et c'est peut-être une explication analogue que l'on devrait donner dans le cas de feuilles métalliques minces).

Il faut également réserver certains cas où la pression de radiation ne serait pas négligeable.

Cependant, il n'est peut-être pas exclu non plus qu'une théorie basée sur la propriété des lames minces que nous avons examinée, puisse expliquer, elle aussi, du moins en partie, cet effet ; cette théorie est tout à fait générale, et peut convenir dans tous les cas, quels que soient l'indice de réfraction, et la forme des particules.

BIBLIOGRAPHIE

1. F. EHRENHAF. — *Ann. der Physik*, 1918, **56**, 81.
2. RUBINOWICZ. — *Ann. der Physik*, 1920, **62**, 691 et 716.
3. LASKI et ZERNER. — *Zt. für Physik*, 1920, **3**, 224.
4. SATYENDRA RAY. — *Ann. der Physik*, 1921, **66**, 71.
5. MATTAUCH. — *Ann. der Physik*, 1928, **85**, 967.
6. WHYTLAW GRAY et PATTERSON. — *Smoke*, Edward Arnold and Co, London, 1932.
7. F. EHRENHAF. — *Annales de Physique*, 1940, **213**, 151 ; *Journal of Franklin Institute*, 1942, **223**, 235.
8. P. TAUZIN. — *Cahiers de physique*, août 1943, n° 15, 76 ; mars 1944, n° 19, 2.
9. P. TAUZIN. — *Bulletin de la Société Française de Physique*, 1943, 1.
10. F. EHRENHAF. — *Bulletin of the American Physical Society*, meeting 1er déc. 1945, Saint-Louis.
11. P. TAUZIN. — *Revue scientifique Paris*, juin-déc. 1945 [83], **271**, 80.
12. A. COTTON. — *Annales de Physique*, 1945, 557.
13. A. COTTON. — *C. R.*, 1946, **223**, 833.
14. P. TAUZIN et L. RAULT. — *Bulletin de la Société Française de Physique*, 1946, 17.
15. P. TAUZIN et L. RAULT. — *C. R.*, 1946, **222**, 1037.
16. F. EHRENHAF. — *C. R.*, 1946, **222**, 1100.
17. P. TAUZIN. — *C. R.*, 1946, **223**, 858.
- 17a. P. TAUZIN. — *C. R.*, 1949, **228**, 1216 et 1284.
18. P. TAUZIN. — *Annales de Physique*, 1947, 2.
19. P. TAUZIN. — *C. R.*, 1950, **230**, 1853.
20. J. BOUCHARD et P. TAUZIN. — *C. R.*, 1950, **231**, 841.
21. F. EHRENHAF. — *C. R.*, 1949, **228**, 1708.
22. F. DÉGUILLON. — *C. R.*, 1950, **231**, 274.
23. P. TAUZIN. — *C. R.*, 1951, **232**.
24. M. MAITROT. — *C. R.*, 1950, **230**, 1855.
25. J. THIBAUD, M. MAITROT et J. BERTHIER. — *C. R.*, 1950, **231**, 691.
26. P. TAUZIN et J. CREUSOT. — *C. R.*, 1950, **231**, 614.
27. QUANG TE TCHAO. — *C. R.*, 1950, **230**, 1518.
28. M. MAITROT. — *C. R.*, 1951, **232**, 823.
29. P. TAUZIN. — *C. R.*, 1951, **232**.
30. P. TAUZIN. — *C. R.*, 1952, **235**, 1119 et 1632.

ALCOYLATION DES CÉTONES PAR L'INTERMÉDIAIRE DE L'AMYLATE TERTIAIRE DE SODIUM ^(*)

Par JEAN-MARIE CONIA

INTRODUCTION

On sait que les atomes d'hydrogène des molécules organiques sont activés par la présence, à leur côté, de groupements tels que —CO , —CN , ... ou d'une double liaison. C'est cette *mobilité des H voisins de la fonction carbonyle* qui est mise à profit, directement ou indirectement, par les différentes MÉTHODES D'ALCOYLATION DES CÉTONES ⁽¹⁾.

Ces méthodes peuvent se diviser en deux groupes : celles qui utilisent un agent métallique intermédiaire chargé de former au préalable le dérivé cétonique-métal, lequel est alors mis en présence d'un halogénure d'alcoyle ; et celles qui permettent de passer de la cétone à l'alcoyl-cétone sans intermédiaire métallique.

I. — Méthodes où la cétone n'est pas préalablement sodée.

Parmi elles on peut citer :

A. — La méthode de Bouveault et Chéreau ⁽²⁾ qui consiste à traiter une cétone chlorée par un magnésien.

B. — Une variante de la réaction de Perkin, et qu'on appelle méthode d'alcoylation de Cornubert ⁽³⁾, qui utilise la condensation de

(*) Thèse de Doctorat ès Sciences soutenue à Paris le 20 décembre 1950.

(1) CORNUBERT, *Bull. Soc. Chim. France*, 1927, **41**, 541.

(2) BOUVEAULT et CHÉREAU, *C. R.*, 1906, **142**, 1086.

(3) CORNUBERT et BORREL, *Bull. Soc. Chim. France*, 1929, **45**, 1159 et 1930, **47**, 962.

deux cétones entre elles ou d'une cétone et d'un aldéhyde, suivie d'une réduction partielle de la cétone éthylénique obtenue.

C. — La méthode de Kötzt⁽⁴⁾ aux dérivés hydroxyméthyléniques. — Ceux-ci, obtenus par action des éthers formiques sur des cétones comportant un méthylène actif, sont susceptibles d'être transformés en dérivés méthylés sans altération du carbonyle en employant la méthode catalytique au palladium colloïdal.

II. — Méthodes utilisant une sodation intermédiaire.

Cette sodation peut avoir lieu sur une cétone qu'on a auparavant stabilisée et dont les H mobiles ont été activés, par l'introduction d'un nouveau carbonyle qui sera éliminé après alcoylation. On peut aussi soder directement la cétone au moyen de divers agents, puis alcoyler.

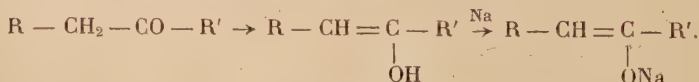
1° Méthodes d'alcoylation des cétones préalablement stabilisées et dont les H mobiles ont été activés. — Ce sont :

A. — La méthode de Bouveault⁽⁵⁾ d'alcoylation des éthers cyclanones-carboniques.

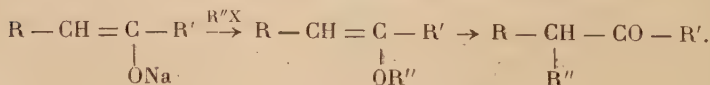
B. — La méthode de Kötzt⁽⁶⁾ aux éthers oxaliques (et carboniques).

C. — La méthode de Leser⁽⁷⁾ aux acylcyclanones. — Elle repose sur le même principe que les deux méthodes précédentes, c'est-à-dire substitution par Na d'un H se trouvant entre deux CO.

2° Méthodes utilisant la sodation directe de la cétone à alcoyler. — Beaucoup de corps organiques sont capables d'échanger un atome de H contre un atome de Na. Dans le cas des cétones, tout porte à croire que celles-ci agissent sous forme d'énol :



Après alcoylation il y aurait réarrangement moléculaire :



(4) KÖTZ et SCHAFFER, *D. ch. G.*, 1910, **45**, 1952.

(5) BOUVEAULT, *Bull. Soc. Chim. France*, 1899, **21**, 1021.

(6) KÖTZ et HESSE, *Ann.*, 1905, **342**, 306.

(7) LESER, *Bull. Soc. Chim. France*, 1901, **25**, 196.

Les agents de sodation utilisés sont le sodium métal, les alcoolates et l'amidure de sodium.

A. — Méthode d'alcoylation par l'intermédiaire du sodium métal. — Ce procédé est souvent employé en milieu étheré en présence de l'alcoylant. Cependant, la cétone ne résiste à cette sodation que si elle est peu fragile. D'autre part, l'hydrogène libéré produit parfois une réduction de la fonction carbonyle comme l'a constaté Haller pour beaucoup de cétones cycliques ; et il se forme tout à la fois un dérivé sodé de la cétone et un dérivé sodé de l'alcool correspondant ; la présence de ce dernier correspondant à la cétone sodée, sur laquelle on se propose d'opérer une substitution, donne lieu à la formation de divers produits secondaires, dont la séparation d'avec le dérivé de la cétone est, suivant les cas, plus ou moins laborieuse.

S'il s'agit d'une cétone éthylénique, il peut y avoir réduction de la double liaison. Ainsi Kon⁽⁸⁾ signale que s'il n'a pu alcoyler l'isophorone par action du sodium en présence d'un iodure, il a constaté la formation de dihydroisophorone.

B. — Méthode d'alcoylation par l'intermédiaire des alcoolates. — Les alcoolates primaires : méthylate et éthylate ont souvent été employés comme agents de sodation des cétones avant de faire réagir l'alcoylant. Cependant, la sodation n'est pas toujours complète et la présence de l'alcoolate conduit à des produits secondaires qui diminuent le rendement en alcoyl-cétone. D'autre part, ils amènent parfois à des résultats inattendus. Nous citerons entre autres un fait que signale Kon⁽⁸⁾ : cet auteur a obtenu le dérivé éthylé de la cyclohexényl-acétone en traitant cette dernière par l'éthylate puis par l'iodure d'éthyle. Le même corps soumis à l'action du méthylate puis de l'iodure de méthyle n'a pas conduit à l'alcoylation attendue.

Les alcoolates tertiaires alcalins semblent avoir été très peu employés. Disons cependant qu'en 1935, Gould et Thomson⁽⁹⁾ voulant condenser l'acétylène avec l'ionone ont fait appel avec succès au butylate tertiaire de potassium. D'autre part, quelque temps après avoir commencé l'étude générale de l'alcoylation des cétones par l'intermédiaire de l'amylate tertiaire de sodium, nous avons eu connaissance des travaux : 1° de Koebner et Robinson⁽¹⁰⁾ qui, en 1941, pour introduire un méthyle angulaire dans la synthèse de l'œstrone, ont employé un alcoolate tertiaire ; 2° de Renfrow⁽¹¹⁾ qui en 1944 a réalisé l'alcoylation de l'acétyl-acétate d'éthyle au moyen

(8) KON, *J. Chem. Soc.*, 1926, 1792.

(9) GOULD et THOMSON, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1935, 57, 340.

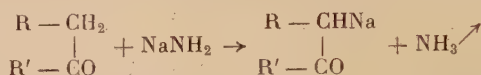
(10) KOEBNER et ROBINSON, *J. Chem. Soc.*, 1941, 566.

(11) RENFROW, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1944, 66, 144.

de l'amylate tertiaire de potassium ; 3° de Johnson ^(11 bis) qui a fait appel au *t*-butylate de K pour méthyler la benzyldènedécalone.

C. — *Méthode d'alcoylation des cétones par l'intermédiaire de l'amidure de sodium ou méthode de Haller.* — Cet élégant procédé a été particulièrement fécond et a permis à Haller et à son école la synthèse de nombreux composés en séries grasse, aromatique, cyclanique et terpénique.

C'est en 1904, que Haller imagina d'employer l'amidure de sodium, au lieu et place du métal alcalin lui-même. La réaction est la suivante :



de sorte que lorsqu'on fait agir sur le dérivé sodé les aldéhydes ou les halogénures d'alcoyle, on obtient directement le produit de condensation ou de substitution cherché. Il n'est généralement mélangé que d'un excès de la cétone, car, dans de telles conditions, il n'est pas possible de transformer toute la cétone mise en œuvre en dérivé sodé.

En recommençant l'opération autant de fois qu'il y a de H mobiles, on peut ainsi facilement remplacer ceux ci par autant de radicaux alcoyles.

Pour effectuer ses synthèses, Haller opérait de la manière suivante : à une dissolution de cétone bien anhydre dans l'éther absolu, ou dans un carbure benzénique, il ajoutait l'amidure de sodium finement pulvérisé en présence d'éther sec et il chauffait le mélange dans un ballon muni d'un appareil à reflux jusqu'à disparition de l'odeur d'ammoniac. Il ajoutait alors à la solution un peu plus de la quantité théorique d'iodure ou de bromure d'alcoyle et continuait à chauffer en ayant soin d'agiter de temps en temps le ballon. Il arrêtait l'opération quand il constatait que l'iodure ou le bromure alcalin qui se déposait n'augmentait plus de volume. Le liquide était alors traité par l'eau, séché, débarrassé de l'éther et enfin rectifié sous vide.

Cette méthode s'applique en général avec succès aux cyclopentanones ⁽¹²⁾, aux cyclohexanones ⁽¹³⁾, au camphre ⁽¹⁴⁾, à la menthone ⁽¹⁵⁾, aux cétones mixtes du type acétophénone et acétonaphtone ⁽¹⁶⁾, aux cétones aliphatiques ⁽¹⁷⁾, etc...

Haller et ses collaborateurs, en particulier Bauer et Cornubert, ont ainsi réalisé la synthèse de nombreuses cétones jusqu'alors inconnues.

^(11 bis) JOHNSON, *J. Amer. Chim. Soc.*, 1943, **65**, 137.

⁽¹²⁾ HALLER et CORNUBERT, *C. R.*, 1914, **158**, 298.

⁽¹³⁾ CORNUBERT, *C. R.*, 1914, **158**, 1901.

⁽¹⁴⁾ HALLER et LOUVRIER, *Ann. Chim. et Phys.*, 1918, **9**, 189.

⁽¹⁵⁾ HALLER, *C. R.*, 1904, **138**, 1139.

⁽¹⁶⁾ HALLER et BAUER, *C. R.*, 1914, **158**, 825 ; HALLER et BAUER, *Ann. Chim. et Phys.*, 1913, **28**, 373.

⁽¹⁷⁾ HALLER et BAUER, *Ann. Chim. et Phys.*, 1913, **28**, 348.

Cependant, il est des cas où l'emploi de l'amidure de sodium a conduit à des échecs ou à des rendements très faibles en alcoyl-cétones : c'est le cas des cétones relativement instables à l'état de dérivé sodé. Les cétones sodées ont en effet une certaine tendance plus ou moins marquée, quand on les chauffe, à se condenser sur elles-mêmes. Or, par suite de la quasi-insolubilité de NH_2Na dans les solvants, la réaction de sodation demande un certain temps et une certaine température ; de plus, après l'introduction de l'agent d'alcoylation, il y a concurrence entre deux réactions : la condensation de la cétone avec le réactif alcoylant et la condensation de la cétone sur elle-même.

C'est ainsi que la sodation de la *cyclopentanone* ⁽¹²⁾ par l'amidure de sodium et l'alcoylation subséquente n'ont abouti pratiquement qu'à des produits de condensation de la cétone sur elle-même en particulier à la cyclopentylidènegcyclopentanone. Par contre l' α méthylcyclopentanone a pu être alcoylée, les produits de condensation de la cétone sur elle-même se formant ici en moins grande quantité. La cyclopentanone méthylée en β ⁽¹⁸⁾ s'est révélée presque aussi instable en présence d'amidure de sodium que la cyclopentanone elle-même et n'a donc pu, elle non plus, être alcoylée.

Dans la série des *cyclohexanones* ⁽¹⁹⁾ cependant plus stables, les mêmes constatations s'imposent. Ainsi, Haller et Cornubert étudiant l'alcoylation de la cyclohexanone et de ses trois dérivés monométhylés (ortho, méta et para), signalent que la condensation de la cétone sur elle-même est d'autant plus importante que le groupe méthyle est plus éloigné du groupe carbonyle et elle est plus importante encore avec la cyclohexanone.

L'*acétophénone* et l'*acétonaphtone* ⁽¹⁶⁾ se sont révélées être des cétones assez peu stables et leur alcoylation par les iodures n'a conduit qu'à de faibles rendements. L'allylation n'a abouti qu'à des produits résineux, l'acétophénone conduisant en particulier à la dynone :



Aussi pour préparer les dérivés polyalcoylés de l'acétophénone et de l'acétonaphtone, Haller a dû partir des dérivés monoalcoylés de ces cétones, obtenus par d'autres méthodes et qui, plus stables, supportent la sodation à l'amidure sans se condenser sur eux-mêmes.

La *benzylacétone* ⁽²⁰⁾ traitée elle aussi par l'amidure de sodium et les iodures n'a fourni que des composés résineux.

⁽¹²⁾ HALLER et CORNUBERT, *C. R.*, 1914, **158**, 1616.

⁽¹⁸⁾ HALLER et CORNUBERT, *C. R.*, 1914, **158**, 1901 ; HALLER et CORNUBERT, *C. R.*, 1913, **156**, 1199.

⁽²⁰⁾ HALLER et BAUER, *Ann. Chim. et Phys.*, 1913, **28**, 408.

En ce qui concerne les *cétones aliphatiques* ⁽²¹⁾ l'amidure de sodium n'a donné de résultats qu'à partir de la pentanone 3. Ainsi, l'alcoylation des diéthyl, dibutyl ... cétones, etc., est aisée. Par contre, l'acétone ordinaire n'a pu être alcoylée en raison de la condensation qu'elle subit en oxyde de mésityle, isophorone et isoxylitone. De même les cétones aliphatiques dont le groupe carbonyle se trouve lié à un CH₃ telles que la méthyl-éthyl-cétone et la méthyl-propyl-cétone n'ont pu guère être alcoylées.

Etant donnée la fragilité des *cétones éthyléniques* vis-à-vis des réactifs basiques, en particulier l'amidure de sodium, on a peu étudié leur alcoylation.

Cependant, Haller ⁽²²⁾ a tenté sans succès d'allyler l'isothuyone, il a constaté qu'en présence d'amidure, elle ne conduisait qu'à des produits résineux. Par contre, la thuyone qui, elle, n'est pas une cétone éthylénique, s'alcoyle facilement.

A notre connaissance, seul Kon ⁽⁸⁾ a étudié systématiquement l'alcoylation des cétones non saturées. Il a montré que dans des conditions classiques les cétones α ou β éthyléniques ne donnent pas lieu à cette alcoylation, mais que seules les cétones pouvant se tautomériser (système à 3 atomes de carbone) se combinent.

Ainsi, la cyclohexénylacétone, et la cyclopenténylacétone donnent des dérivés alkylés. Mais l'allylacétone, la méthylhepténone (γ -5-éthylénique), l'oxyde de mésityle, l'isophorone, la pipéritone et la tétrahydroacétophénone ne peuvent s'alcoyler; elles ne conduisent qu'à des produits résineux.

Kon sodait préalablement la cétone par l'éthylate, l'amidure ou le sodium métal.

Les divers agents d'alcoylation réagissent différemment les uns des autres. — Haller et ses collaborateurs ont surtout employé les bromures et les iodures. Ils ont constaté que la méthylation et l'allylation se montraient les plus faciles à réaliser, tandis que l'éthylation, la propylation sont plus difficiles et que l'isopropylation, la butylation, sont très laborieuses. Les résultats obtenus par Haller l'ont conduit à énoncer la remarque suivante : « L'alcoylation des cétones devient de plus en plus laborieuse à mesure que le poids moléculaire du radical alcoolique augmente ».

Remarques :

a) *Rôle du solvant, de la température et de la concentration.* — Suivant le degré de substitution cherché, Haller ⁽²³⁾ et ses élèves

⁽²¹⁾ HALLER, *Bull. Soc. Chim. France*, 1922, **31**, 1085.

⁽²²⁾ HALLER, *Bull. Soc. Chim. France*, 1922, **31**, 1106.

⁽²³⁾ HALLER, *Bull. Soc. Chim. France*, 1922, **31**, 1086.

effectuaient l'opération au sein de l'éther anhydre ou au sein des carbures benzéniques. Quand on opère en milieu éthéré, la substitution

s'arrête généralement aux composés :
$$\begin{array}{c} R_1 \\ R_2 \searrow \\ C \\ R_3 \nearrow \end{array} - CO - CH \begin{array}{c} R_4 \\ R_5 \nearrow \end{array} .$$
 L'in-

troduction dans la molécule du dernier radical, nécessite, suivant le poids moléculaire de l'iodure alcoolique, l'emploi des milieux benzénique, toluïque ou xylénique, qui seuls favorisent la production préalable du dérivé sodé.

D'autre part, Cornubert ⁽²⁴⁾ a signalé que pour un amidure donné, la quantité de produit de condensation formé au cours de la sodation dépend de la concentration de la solution éthérée de la cétone : plus celle-ci est concentrée, plus la formation de résines est facile. Enfin, il a constaté que le maximum de condensation avait lieu à 20° et non à l'ébullition de l'éther.

b) *Rôle de la variété d'amidure de sodium dans la polymérisation.* — Les résultats sont assez variables selon l'origine de l'échantillon d'amidure utilisé. Cornubert ⁽²⁴⁾ s'est demandé si l'hydrure de sodium, impureté courante de l'amidure ne jouait pas un rôle dans les phénomènes inconstants de la condensation de la cétone sur elle-même. Bien que le problème ne semble pas encore bien élucidé, cet auteur a constaté par exemple que la cyclohexanone en solution éthérée donne lieu à des condensations plus ou moins importantes selon que l'on utilise un amidure contenant plus ou moins d'hydrure de sodium.

PLAN DES TRAVAUX

En étudiant systématiquement la sodation des cétones, leur stabilité et leur réactivité avec les alcoylants, nous nous sommes proposé d'élucider les raisons des échecs où conduit la méthode de Haller et de mettre au point un procédé d'alcoylation qui puisse s'appliquer même à des cétones instables.

C'est dans l'ordre suivant que nous avons classé l'exposé de nos travaux :

Dans une première partie, nous décrivons nos recherches sur le choix d'un agent de métallation intermédiaire optimum : l'*amylate tertiaire de sodium*.

(²⁴) CORNUBERT, C. R., 1927, 184, 1258.

Dans une deuxième partie, sont exposés les résultats de trois séries de vitesses de réaction :

1° Condensation sur elles-mêmes de quelques cétones sodées par l'amylate tertiaire de sodium.

2° Condensation avec quelques alcoylants d'une cétone sodée déterminée.

3° Condensation avec un réactif alcoylant déterminé de quelques cétones sodées.

De ces résultats nous tirons les possibilités approximatives qu'on peut attendre de la méthode à l'amylate dans l'alcoylation donnée d'une cétone donnée.

Enfin, **une troisième partie** est consacrée à l'exposé de quelques *exemples* d'application de cette méthode, mono ou polyalcoylations, opérations impossibles à réaliser avec quelque intérêt par l'intermédiaire de l'amidure de sodium et que nous avons effectuées facilement et avec des rendements satisfaisants en employant l'amylate tertiaire de sodium et l'alcoylant convenable. Ce sont :

Cyclohexanone : éthylation par le sulfate diéthylique,
isopropylation par le sulfate diisopropylique,
diméthylation par le bromure de méthyle,
diallylation par le bromure d'allyle,
dipropylation par le sulfate dipropylique.

Acétophénone : mono et triallylation par le bromure d'allyle.

Benzylacétone : benzylation par le bromure de benzyle.

Acétone : dibenzylation par le bromure de benzyle.

Cyclopentanone : tétraméthylation par le sulfate diméthylique.

Oxyde de mésityle : méthylation par le sulfate diméthylique.

PREMIÈRE PARTIE

CHOIX D'UN AGENT DE MÉTALLATION OPTIMUM POUR L'ALCOYLATION DES CETONES

Les agents de sodation usuels ont leurs avantages et leurs inconvénients. Ainsi, l'*amidure de sodium*, contrairement au *sodium métal* ne conduit pas à des réactions secondaires de réduction, mais tous deux sont insolubles dans les solvants organiques, ils nécessitent donc

une sodation plus ou moins longue à des températures plus ou moins élevées selon les cétones, ce qui facilite la condensation de ces dernières sur elles-mêmes. D'autre part, les résultats varient sensiblement selon les échantillons d'amidure utilisés.

Le méthylate et l'éthylate de sodium jouissent d'une solubilité relative dans les hydrocarbures ; mais ils conduisent parfois à des résultats inattendus parce qu'ils ne cèdent pas très facilement leur atome métal aux molécules cétoniques et doivent parfois conduire à un équilibre cétone sodée-alcoolate.

Le triphénylméthane sodé semble un bon agent de sodation. Hudson (²⁵) l'a même utilisé avec succès pour alcoyler des esters ayant des H peu mobiles. Mais il est relativement peu accessible et nous n'avons pas pensé devoir le retenir.

Puisque c'était l'alcoylation des cétones instables qui nous intéressait particulièrement, nous avons cherché un *agent de sodation en solution, cédant facilement son atome de sodium contre un H mobile*. Nous avons alors pensé à utiliser un *alcoolate tertiaire*.

Mac Ewen (²⁶) a mesuré l'acidité des corps très faiblement acides, par une méthode polarimétrique. Mettant à profit la différence du pouvoir rotatoire du menthol et du menthylate de sodium, il met en présence de menthylate de sodium le corps dont il veut mesurer l'acidité. Il peut ainsi suivre la réaction au polarimètre et noter l'équilibre obtenu. Prenant comme base l'alcool méthylique dont le $pK = 16$, il constate entre autres les pK suivants :

Alcool méthylique.	$pK = 16$
» éthylique	18
» isopropylique	18
» butylique tertiaire	19
» amylique tertiaire.	19

Les alcools tertiaires sont donc des acides plus faibles que les alcools primaires et secondaires. — Il semblait donc probable que les alcoolates tertiaires alcalins devaient échanger très facilement leur atome métal contre un hydrogène mobile et constituer de bons agents intermédiaires dans l'alcoylation des cétones.

Remarquons également la différence des pK des alcools méthyli-

(²⁵) HUDSON et HAUSER, *Amer. Chem. Soc.*, 1940, **61**, 2457.

(²⁶) MAC EWEN, *Amer. Chem. Soc.*, 1936, **58**, 1124.

que et éthylique. Elle explique peut-être les résultats contradictoires où conduisent parfois les alcoolates correspondants, par exemple l'éthylation possible de la cyclohexénylacétone par l'éthylate de sodium et l'iodure d'éthyle et la méthylation de la même cétone impossible à réaliser par le méthylate et l'iodure de méthyle.

Des essais préliminaires, réalisés avec les *butylate et amylate* tertiaires de sodium, ont donné sensiblement les mêmes résultats. Cependant c'est l'amylate que nous avons retenu, d'abord parce qu'il est plus soluble dans les hydrocarbures (benzène, toluène et xylène) que le butylate et ensuite parce que l'alcool amylique nous était plus accessible que le butylique.

On peut constater que l'*amylate réagit immédiatement sur presque toutes les cétones possédant un H mobile, en dégageant de la chaleur*. Ainsi, avec les cétones suivantes en solution toluénique 1,5 N ajoutées à une solution toluénique 1,5 N d'amylate, nous avons remarqué les élévations de température ci-dessous.

Cyclohexanone	6°
Cyclopentanone	12°
Acétone	7°
Acétophénone	405

Par contre, avec des cétones ne possédant pas de H mobile, comme la benzophénone où chez lesquelles nous avons vérifié expérimentalement l'impossibilité d'échanger un H mobile contre le Na de l'amylate, comme le camphre, l'élévation de température produite lors du mélange est inférieure à 1°.

L'amylate tertiaire de sodium est très soluble dans les hydrocarbures.

— Les solvants que nous avons utilisés sont le benzène, le toluène et le xylène. La solubilité est diminuée par la présence d'alcool non sodé. Nous avons pu obtenir des solutions toluéniques trois fois normales à la température ordinaire en prenant soin de faire disparaître en presque totalité l'alcool n'ayant pas réagi.

Il n'était pas certain, *a priori*, que l'amylate tertiaire de sodium fût l'agent de métallation optimum pour l'alcoylation des cétones.

Les amylates de potassium, de lithium, de magnésium, d'aluminium, de magnésyle, par exemple, n'étaient-ils pas plus aptes à ce rôle ?

Nous n'avons pas essayé le *potassium* que nous avons pensé devoir se conduire comme le sodium et d'ailleurs peu intéressant pour des préparations de quelque importance. D'autre part, il ne nous a pas été possible de préparer l'*amylate tertiaire de magnésium* en chauff-

fant l'alcool anhydre à ébullition pendant des heures en présence d'amalgame de magnésium ; à la longue, il y a dégagement d'un gaz décolorant une solution chloroformique de brome, c'est-à-dire probablement, déshydratation de l'alcool. De même, l'*amylate tertiaire d'aluminium* n'a pu être obtenu en suivant la méthode d'Adkins⁽²⁷⁾ pour le butylate tertiaire, c'est-à-dire, ici aussi, chauffage prolongé de l'alcool anhydre avec l'amalgame d'aluminium, lui-même préparé à partir du chlorure mercurique.

L'*amylate tertiaire de magnésyle* est facilement obtenu par action de l'alcool sur le bromure d'éthyle magnésium ; il se dissout mal dans le toluène... Il réagit avec la cyclohexanone, par exemple, en provoquant une notable élévation de température. Mais si après avoir introduit la cyclohexanone on fait réagir le bromure d'allyle, et que l'on chauffe plusieurs heures, on constate, après lavage à l'eau, que la presque totalité de l'alcoylant est récupérée ainsi qu'une partie de la cyclohexanone ; il n'y a pas eu formation d'allylcyclohexanone mais de cyclohexénylcyclohexanone. L'*amylate tertiaire de MgBr* ne semble pas apte à jouer un rôle intermédiaire dans l'alcoylation des cétones.

Quant à l'*amylate tertiaire de lithium*, il se prépare facilement comme l'alcoolate de sodium. Avec les cétones alcoylables, ils produisent sensiblement les mêmes élévations de températures. Cependant, en étudiant la stabilité d'une cétone lithiée : l'acétophénone, suivant la méthode exposée au chapitre premier de la deuxième partie (voir p. 721) on a constaté qu'elle se condensait sur elle-même environ trois fois plus vite que l'acétophénone sodée. D'autre part, la vitesse d'allylation par le bromure d'allyle, de la même cétone lithiée (voir chapitre II de la deuxième partie : p. 726) est beaucoup plus lente que dans le cas où la cétone est sodée. Donc, puisque la cétone lithiée est moins stable et qu'elle réagit moins vite avec les alcoylants que la même cétone sodée, on conçoit que l'*amylate tertiaire de lithium* ne présente pas le même intérêt que l'*amylate tertiaire de sodium*, comme agent intermédiaire dans l'alcoylation des cétones.

Alcool amylique tertiaire et amylate tertiaire de sodium. — Cet alcool est un produit commercial :

$$E : 101^0-103^0 ; n_D^{45} = 1,408 ; d^{45} = 0,814.$$

Cependant, au début de nos travaux, ne pouvant nous en procu-

(27) ADKINS et COX, *Amer. Chem. Soc.*, 1938, 60, 1158.

rer, nous avons dû en préparer et deux procédés connus ont été utilisés :

a) Condensation de l'acétone et du bromure d'éthyle-magnésium ⁽²⁸⁾.

b) Déshydratation de l'alcool isoamylique du commerce par passage à 250° sur du charbon actif imprégné d'acide phosphorique et réhydratation des amylènes formés, par l'acide sulfurique aqueux ⁽²⁹⁾.

Ce mode de préparation est bien préférable au premier, pour l'obtention de quantités importantes.

On obtient facilement *la solution d'amylate tertiaire de sodium* par ébullition d'une solution d'alcool dans un carbure benzénique en présence de sodium en excès, comme il est indiqué p. 738.

DEUXIÈME PARTIE

Les grandes différences de rendements en alcoylcétones et en produits de polymérisations, obtenus par la méthode de Haller suivant les cétones de départ et les alcoylants employés, nous ont incités à faire une étude systématique des vitesses de condensation sur elles-mêmes des cétones sodées et des vitesses d'alcoylation de ces mêmes cétones au moyen des divers réactifs.

Cette étude avait donc deux buts :

1° Elucider les raisons des échecs où conduit la méthode à l'amidure de sodium dans certains cas : soit parce que la cétone se condense sur elle-même au fur et à mesure de sa sodation, soit parce que cette même réaction de condensation dépasse la réaction alcoylante trop lente.

2° Prévoir les rendements approximatifs en alcoylcétone suivant la cétone et suivant le réactif employé où devait conduire la méthode à l'amylate.

Les trois objets de cette partie seront donc :

- I. — Vitesses de condensation sur elles-mêmes des cétones sodées.
- II. — Vitesses d'alcoylation, au moyen des divers alcoylants, d'une cétone sodée déterminée ; l'orthométhylcyclohexanone.
- III. — Vitesses d'alcoylation par un réactif déterminé : le bromure d'allyle, de diverses cétones sodées.

⁽²⁸⁾ KYRIAKIDES, *Amer. Chem. Soc.*, 1914, **36**, 660.

⁽²⁹⁾ NORRIS et JOUBERT, *Amer. Chem. Soc.*, 1927, **49**, 878.

CHAPITRE PREMIER

VITESSES DE CONDENSATION SUR ELLES-MÊMES
DES CÉTONES SODÉES PAR L'AMYLATE TERTIAIRE DE SODIUM

Les cétones que nous avons étudiées dans cette partie sont celles qui, soumises à une sodation par l'amidure de sodium, puis à une alcoylation, n'ont conduit qu'à des produits résineux ou à de mauvais rendements en alcoylcétone.

Ce sont :

L'acétone ordinaire, la méthyléthylcétone, l'oxyde de mésityle, l'acétophénone, la benzylacétone, la cyclopentanone.

D'autre part, nous avons voulu faire une étude comparative de la stabilité, à l'état de dérivé sodé, de la cyclohexanone et de ses trois dérivés méthylés (ortho, méta, para) qui, par alcoylation à la méthode de Haller, ont abouti à certains résultats différant notablement entre eux.

Enfin, la vitesse de condensation d'une cétone stable, la butyrone, a été étudiée dans un but de comparaison.

L'acétophénone, le cyclopentanone, la méthyléthylcétone, l'acétone, l'oxyde de mésityle et les quatre cyclohexanones employés étaient des produits commerciaux qu'une ou deux rectifications ont permis d'obtenir avec un degré de pureté suffisant pour nos expériences.

La benzylacétone a été préparée à partir de la benzylidèneacétone suivant la technique de Vavon, par hydrogénation en présence de noir de platine ⁽³⁰⁾.

I. — Vitesses de condensation dans le toluène.

A) Principe des dosages. — On met en présence des quantités équimoléculaires de cétone et d'amylate. A des temps donnés, on dose la cétone restante au moyen de chlorhydrate d'hydroxylamine en présence de bleu de bromophénol, après avoir neutralisé exactement le sodium en présence de phénolphthaléine (soude et cétone sodée) par une solution chlorhydrique titrée.

Ce dosage par oximation est en effet possible car la cétone née de la condensation réagit très lentement sur le chlorhydrate d'hydroxylamine et n'apporte qu'une faible erreur sauf en fin de

⁽³⁰⁾ G. VAVON, C. R., 1911, 153, 68 et 1912, 154, 1705.

réaction. C'est ce dont nous nous sommes assurés avant d'effectuer nos dosages. Nous avons voulu comparer les vitesses d'oximation de quelques-unes des cétones étudiées et de leurs premiers stades de condensation.

On sait que l'acétophénone conduit d'abord à la dyponne, la cyclohexanone à la cyclohexényl-cyclohexanone, la cyclopentanone à la cyclopentylidène-cyclopentanone, l'acétone à l'oxyde de mésityle. Nous avons étudié les vitesses d'oximation dans l'alcool de chacune de ces quatre cétones et des quatre dérivés de condensation correspondants en opérant dans les mêmes conditions de température et de concentration pour la cétone de départ et pour la cétone éthylénique. Il a été ainsi constaté que :

Acétophénone oximée : 90 o/o ; dyponne oximée < 5 o/o.

Acétone oximée : 90 o/o ; oxyde de mésityle oximé < 15 o/o.

Cyclohexanone oximée : 95 o/o ; cyclohexényl-cyclohexanone oximée < 5 o/o.

Cyclopentanone oximée : 90 o/o ; cyclopentylidène-cyclopentanone oximée < 10 o/o.

Il apparaît qu'on peut facilement doser la cétone de départ par le chlorhydrate d'hydroxylamine sans que la cétone éthylénique réagisse sensiblement avec ce dernier. Donc, bien que peu précise par suite de deux causes d'erreurs : l'équilibre final de la réaction d'oximation et la présence de la cétone de condensation, l'étude ci-dessous nous a donné une idée de la stabilité des différentes cétones sodées.

B) Technique des dosages. — La solution amylate-cétone n'étant pas d'une homogénéité parfaite (il apparaît, en effet, surtout en fin de réaction, un trouble dû à la formation de soude), on opère dans des tubes à essais. Suivant le principe indiqué ci-dessus, un poids correspondant à 5/100 mol.-g. de la cétone étudiée est étendu à 50 cm³ par du toluène. Dans des tubes à essais on introduit alors 5 cm³ de cette solution et on les porte au thermostat. Au temps zéro, on ajoute, dans chacun de ces tubes, 5 cm³ d'une solution toluénique normale d'amylate tertiaire de sodium portée auparavant, elle aussi, au thermostat. A des temps donnés on reprend par 5 cm³ d'eau le contenu d'un tube qu'on neutralise alors exactement à la phénolphthaléine par une solution chlorhydrique N/1 (5 cm³ théoriquement) et auquel on ajoute ensuite 5 cm³ d'une solution hydroalcoolique 2 N de chlorhydrate d'hydroxylamine, une goutte de bleu de bromophénol et de l'alcool jusqu'à limpidité (50 cm³ environ). Après un certain temps, variable suivant les cétones étudiées et déterminé au préalable pour chacune d'elles, on titre à la soude N/2 l'acide chlorhydrique formé

par l'oximation. Il indique approximativement la proportion de cétone encore intacte.

Pour chacune de ces cétones on a tracé la courbe donnant, en fonction du temps, le pourcent de cétone encore intacte et déterminé ainsi le temps où la moitié de la cétone a disparu (demi-réaction).

Exemple : Cyclohexanone. — On constate d'abord qu'il faut 3 minutes d'oximation pour titrer dans chaque prise la cétone encore intacte. La première colonne donne les temps en minutes où chaque tube contenant la cyclohexanone sodée (cyclohexanone + amyrate) a été laissé au thermostat à 50°, la deuxième : la quantité de soude N/2 nécessaire pour neutraliser HCl né de l'oximation de la cétone encore intacte, la troisième : le pourcent de cétone disparue déduit.

0	9,8 cm ³ NaOH N/2	0 o/o
30	7,9	20
90	6,5	34
300	5,4	45
960	3,2	68
2 880	2,0	80

Le tracé de la courbe donne : demi-réaction : 420 minutes.

C) Résultats. — 1° Vitesses de condensation à 50° :

Acétophénone :	demi-réaction :	160 minutes
Benzylacétone :	»	50 »
Méthyléthylcétone :	»	35 »
Cyclohexanone :	»	420 »
<i>o</i> .Méthylcyclohexanone :	»	2 880 »
<i>m</i> .Méthylcyclohexanone :	»	960 »
<i>p</i> .Méthylcyclohexanone :	»	480 »
Butyryone :	»	60 000 »
(déterminée par extrapolation)		

2° Vitesses de condensation à 0° :

Méthyléthylcétone :	demi-réaction :	1 200 minutes
Acétone :	»	90 »
Cyclopentanone :	»	7 »
Oxyde de mésityle :	»	130 »

II. — Vitesses de condensation à 0° dans l'éther anhydre.

Toutes les vitesses de réaction étudiées ci-dessus l'ont été dans le toluène. Nous avons constaté par ailleurs qu'elles étaient approximativement les mêmes dans le benzène et le xylène. On peut se rendre

compte que les cétones, telles que l'oxyde de mésityle, l'acétone, la cyclopentanone, sont particulièrement fragiles à l'état de dérivé sodé. Aussi, nous sommes-nous demandé si un solvant autre qu'un carbure n'était pas préférable et nous avons trouvé dans l'éther anhydre un solvant plus intéressant.

A titre de comparaison, nous avons étudié la *stabilité de la cyclopentanone dans l'éther anhydre*; cependant l'amylate y étant insoluble, nous avons dû modifier le mode opératoire général. En versant une solution concentrée d'amylate toluénique dans une solution étherée de la cétone, nous avons pu suivre la vitesse de condensation de la cyclopentanone sodée dans un solvant composé pour 1/5 de toluène et 4/5 d'éther.

Dans des tubes à essais contenant 8 cm³ d'une solution étherée anhydre N/2 $\times \frac{10}{8}$ de cyclopentanone et portés au thermostat à 0°, on verse au temps zéro, 2 cm³ d'amylate toluénique 2,5 N également à 0°; on a ainsi une solution équimoléculaire N/2 de cétone et d'amylate. A des temps donnés, on reprend par l'eau le contenu d'un tube et après neutralisation par ClH à la phthaléine, on y dose, selon le procédé général décrit ci-dessus, la cétone intacte.

Temps en minutes	Cm ³ NaOH N/2	o/o cétone disparue
0	9,0	0
7	7,2	20
22	5,0	45
60	3,8	58
360	2,2	75

La demi-réaction est atteinte ici, après environ 35 minutes alors que dans le toluène elle avait lieu en 7 minutes. L'insolubilité relative de la cétone sodée, dans l'éther, explique pour une part sa plus grande stabilité. On voit cependant que *dans l'éther anhydre la cyclopentanone sodée se condense sur elle-même 5 fois plus lentement que dans le toluène.*

Conclusion.

Nous avons dressé dans le tableau ci-après les temps de demi-réaction (1^{re} et 2^e colonne) et les rapports de ces temps (3^e colonne) en prenant pour unité celui se rapportant à l'o. méthylcyclohexanone qui, dans le chapitre suivant, sera prise comme cétone de base pour l'étude de la réactivité comparée des divers agents d'alcoylation.

Cétones	1/2 réaction en minutes à 50° et N/2	A 0° et N/2	Rapports des vitesses de 1/2 réaction
	dans le toluène		
Butyrone.	60 000		0,05
o,méthylcyclohexanone	2 880		1
m,méthylcyclohexanone. . . .	960		3
p,méthylcyclohexanone. . . .	480		6
Cyclohexanone.	420		7
Acétophénone	160		18
Benzylacétone	50		60
Méthyléthylcétone.	35	1 200	80
Oxyde de mésityle.		130	750
Acétone		90	1 050
Cyclopentanone.		7	14 000
	dans l'éther anhydre	35	

On conçoit facilement que la méthode à l'amidure, étant donnés le temps et la température nécessaires à la sodation, ne permette pas l'alcoylation de cétones telles que le cyclopentanone, l'acétone, la méthyléthylcétone, la benzylacétone, ni celle des cétones éthyléniques, comme l'oxyde de mésityle; il n'est pas étonnant d'autre part qu'elle ne donne que de mauvais résultats avec l'acétophénone, la cyclohexanone et qu'elle ne soit enfin pratiquement intéressante que pour les cétones déjà alcoylées en α .

Remarque I. — Nous constatons que dans le toluène, par exemple, la cyclopentanone se condense sur elle-même 2 000 fois plus vite que la cyclohexanone. A quoi attribuer cette fragilité de la cétone en C_5 ? Nous ne pensons pas que cela soit dû à la mobilité de l'oxygène du carbonyle : en effet la cyclohexanone est oximée plus vite que la cyclopentanone, plus vite même que l'acétone; d'autre part la condensation de la cyclopentanone avec l'acétone se fait aux dépens de l'oxygène de l'acétone tandis que la condensation de la cyclohexanone avec l'acétone a lieu aux dépens de l'oxygène de la cyclohexanone ⁽³¹⁾. *Ce serait donc aux hydrogènes voisins du carbonyle que serait due l'extrême instabilité de la cyclopentanone.*

Notons qu'en 1887, Wallach ⁽³²⁾ avait déjà constaté qu'avec l'éthylate de sodium les cyclopentanones se condensent sur elles-mêmes très aisément, les cyclohexanones moins facilement, les cycloheptanones très difficilement.

⁽³¹⁾ APCHIE, *Thèse de Doctorat*, Nancy, 1927, 62.

⁽³²⁾ WALLACH, *D. ch. G.*, 1897, 29, 2955.

Remarque II. — On peut constater que les cétones saturées les moins stables à l'état de dérivé sodé sont les cyclanones non alcoylées en α et les méthylcétones des séries aliphatique et aromatique.

Remarque III. — L'instabilité constatée de l'oxyde de mésityle montre combien la double liaison accroît la tendance des cétones à se condenser sur elles-mêmes. On a vu que l'oxyde de mésityle est 10 fois plus instable que la méthyléthylcétone. On conçoit facilement qu'on n'ait pu alcoyler par la méthode à l'amidure ou par des procédés voisins que certaines cétones éthyléniques douées d'une stabilité particulière.

Remarque IV. — Les cétones sodées semblent plus stables dans l'éther que dans le toluène ; nous l'avons constaté dans le cas de la cyclopentanone qui se condense sur elle-même 5 fois plus lentement dans l'éther. Comme on le verra plus loin, cette propriété sera mise à profit dans les exemples d'alcoylation des cétones particulièrement fragiles.

CHAPITRE II

VITESSE D'ALCOYLATION PAR LES DIVERS RÉACTIFS ALCOYLANTS, D'UNE CÉTONE DÉTERMINÉE : L'ORTHOMÉTHYLCYCLOHEXANONE SODÉE PAR L'AMYLATE TERTIAIRE DE SODIUM

Pour effectuer leurs synthèses à l'aide de l'amidure de sodium, Haller et ses collaborateurs employaient surtout soit les bromures, soit les iodures. Tous ces réactifs n'agissent pas évidemment avec la même vitesse sur les cétones sodées ; par suite, puisque celles-ci, comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent, ont une tendance plus ou moins marquée à se condenser sur elles-mêmes, *les rendements en alcoylcétones varient suivant l'alcoylant employé et suivant le radical alcoyle* qu'on veut fixer sur la molécule cétonique.

Nous nous sommes proposé d'étudier les vitesses de réaction des divers agents alcoylants : chlorure, bromure, iodure, sulfate, benzène-sulfonate, toluènesulfonate et camphosulfonate et les différences de vitesse d'alcoylation suivant les radicaux à fixer : méthyle, éthyle, propyle, isopropyle, allyle, butyle, benzyle.

Pour ce faire, étant données les grandes différences de réactivité des divers agents alcoylants, il nous a fallu opérer à des tempéra-

tures et à des concentrations différentes. D'autre part, le choix de la cétone à alcoyler était commandé par le fait que celle-ci ne devait pas se condenser rapidement sur elle même, pour ne pas fausser les rapports des vitesses de réaction, surtout pour les halogénures peu énergiques. Dans le chapitre précédent, nous avons vu que l'*orthométhylcyclohexanone* sodée était d'une grande stabilité; c'est elle que nous avons choisie. *Encore avons-nous été obligés d'effectuer des corrections dans le cas des alcoylants très faibles.*

L'*orthométhylcyclohexanone*, les iodures de méthyle et d'éthyle, les sulfates diméthylique et diéthylique, les bromures d'éthyle, d'allyle et de benzyle, le chlorure de benzyle, l'épichlorhydrine, étaient des produits commerciaux, qu'une ou deux rectifications ont permis d'obtenir avec un degré de pureté suffisant pour nos expériences.

Les bromures de *n*-propyle et de *n*-butyle ont été obtenus par action de l'acide bromhydrique sur les alcools correspondants.

Le *benzènesulfonate de méthyle* a été préparé selon la méthode de Praetorius ⁽³⁾ par action du sulfate diméthylique sur le sel de sodium de l'acide benzènesulfonique. Il bout à 150°/15 mm.

Quant au *benzènesulfonate d'éthyle*, et au *paratoluènesulfonate d'éthyle*, ils ont été obtenus par action de la potasse solide pulvérisée sur le mélange alcool éthylique-sulfochlorure selon le procédé de Hahn et Walter ⁽³⁴⁾. Les sulfonates ainsi préparés ont les constantes suivantes :

Benzènesulfonate d'éthyle : $E_{b_{14}} = 153^{\circ}\text{--}154^{\circ}$; paratoluènesulfonate d'éthyle : $E_{b_{18}} = 173^{\circ}$. F. 32°.

Le méthylate de sodium, chauffé en présence de camphosulfochlorure dans l'alcool méthylique, nous a conduits au *camphosulfonate de méthyle*, solide fondant à 61° après cristallisation dans l'alcool méthylique (Edminson et Hilditch) ⁽³⁵⁾.

Le *sulfate diisopropylique* a été préparé selon la méthode de Levaillant ⁽³⁶⁾ en faisant réagir le chlorure de sulfuryle sur l'alcool isopropylique.

1° Vitesses d'alcoylation dans le toluène.

A) Principe des dosages. — Quand une cétone sodée est traitée par l'eau, elle réagit immédiatement pour redonner la cétone initiale et de la soude; quand une cétone sodée se trouve en présence d'un

⁽³³⁾ PRAETORIUS, *Monatshefte für Chemie*, **26**, 8.

⁽³⁴⁾ HAHN et WALTER, *Ber.*, 1921, **54**, 1540.

⁽³⁵⁾ EDMINDSON et HILDITCH, *J. Chem. Soc.*, **97**, 226.

⁽³⁶⁾ LEVAILLANT, *C. R.*, 1929, **188**, 261.

alcoylant, un halogénure par exemple, il y a formation d'alcoyl-cétone et par conséquent d'halogénure de sodium; si bien que lorsqu'on reprend par l'eau, tout le sodium introduit sous forme d'amylate ne donne pas naissance à la quantité de soude correspondante. Il est donc facile de suivre la réaction d'alcoylation en dosant la soude restante par une liqueur titrée acide.

Etant données les grandes différences de vitesses avec lesquelles réagissent les divers alcoylants, il nous a fallu opérer à des concentrations et à des températures différentes. Nous avons fait trois séries de mesures :

à 50° en solution N/2,

à 0° en solution N/2,

à 0° en solution N/10.

Mais, tandis que les deux premières séries ont été faites en versant la solution d'amylate tertiaire de sodium dans la solution contenant le mélange cétone-alcoylant, nous avons préféré, pour la dernière série, soder auparavant la cétone par l'amylate et la faire réagir ensuite sur l'alcoylant, ceci pour éviter l'action de ce dernier sur les molécules d'alcoolate, qui n'auraient pas encore cédé leur atome de sodium à la cétone. Nous avons constaté en effet que, si le bromure d'allyle par exemple réagit très lentement sur l'amylate (en solution N/2 à 50°, 20 o/o du bromure disparaissent en 125 minutes), il n'en est pas de même avec le sulfate de méthyle (en solution N/2 à 0°, 65 o/o du sulfate diméthylque disparaissent en 8 minutes).

B) **Mesures à 50° en solution toluénique demi-normale.** — Nous avons étudié les vitesses d'alcoylation de l'orthométhylcyclohexanone sodée, par les bromures d'éthyle, de *n*-propyle et de *n*-butyle et par le chlorure de benzyle. L'action des bromures d'isopropyle, d'isobutyle et de tertiobutyle est trop lente pour que l'on puisse la prendre en considération car, comme il a été constaté dans le chapitre précédent, l'orthométhylcyclohexanone n'est pas, à la longue, sans se condenser sur elle-même à une telle température. Il nous a même fallu, pour les plus lents des halogénures étudiés dans cette série, tenir compte de la disparition d'une certaine partie de l'orthométhylcyclohexanone, au cours de la réaction d'alcoylation. Connaissant cette vitesse de polymérisation (voir chapitre précédent) il nous a été facile d'effectuer les corrections.

Technique des dosages. — La vitesse de réaction est étudiée en utilisant des quantités équimoléculaires de cétone, d'amylate et d'alcoylant.

Un poids correspondant à 5/100 mol.-g. du réactif alcoylant est

ajouté à 10 cm³ d'une solution 5 N d'orthométhylcyclohexanone et le tout est étendu à 50 cm³ par du toluène. Dans des tubes à essais, on introduit 5 cm³ de cette solution et on les porte au thermostat à 50°. Au temps zéro, on ajoute à chacun des tubes 5 cm³ d'une solution normale d'amylate également à 50°. A des temps donnés, le contenu d'un tube est agité avec quelques centimètres cubes d'eau; on dose alors à la phtaléine la soude restante, au moyen d'une liqueur titrée chlorhydrique. On déduit ainsi le pourcent en cétone alcoylée.

On a tracé les courbes donnant le pourcent de cétone alcoylée en fonction du temps et déterminé ainsi, pour chacun des réactifs, le temps mis pour alcoyler 50 o/o de la cétone (demi-réaction).

Exemple : Ethylation par l'iodure d'éthyle. — La première colonne donne les temps en minutes, où ont été faits les prélèvements, la deuxième la quantité de HCl N/2 nécessaire pour neutraliser la soude après reprise à l'eau, la troisième la quantité de cétone alcoylée déduite.

Minutes	Cm ³ ClH N/2	o/o cétone éthylée
0	10	0
22	8,3	17
58	7,1	29
130	4,7	53
210	3,3	67
330	2,7	73

La demi-réaction est atteinte en 120 minutes.

Résultats.

Bromure d'éthyle :	demi-réaction :	280 minutes
Bromure de <i>n</i> -propyle :	»	420 »
Bromure de <i>n</i> -butyle :	»	680 »
Chlorure de benzyle :	»	40 »
Iodure d'éthyle :	»	120 »
Epichlorhydrine :	»	95 »

C) Mesures à 0° en solution toluénique demi-normale. — (Même technique qu'en B).

Résultats.

Chlorure de benzyle :	demi-réaction :	1 380 minutes
Benzènesulfonate de méthyle :	»	30 »
<i>p</i> -toluènesulfonate d'éthyle :	»	1 920 »
Benzènesulfonate d'éthyle :	»	930 »
Iodure de méthyle :	»	105 »
Sulfate diéthylique :	»	160 »

Avec les trois sulfonates le mélange en réaction perd son homogénéité aux environs de la demi-réaction, tandis qu'avec le sulfate diéthylique il se produit alors une véritable prise en masse.

D) Mesure à 0° en solution toluénique décimale. — *Technique des dosages.* — Comme il a été mentionné plus haut on opère ici un peu différemment. On mélange les solutions toluéniques d'*o*-méthylcyclohexanone et d'amylate en proportions moléculaires de façon à avoir une solution N/1 de cétone sodée, laquelle est introduite en fractions de 5 cm³ dans des tubes à essais. Au temps zéro on ajoute dans chacun de ces tubes 5 cm³ d'une solution toluénique N/1 de l'alcoylant.

Résultats.

Bromure d'allyle :	demi-réaction :	280 minutes
Benzènesulfonate de méthyle :	»	110 »
Iodure de méthyle :	»	480 »
Camphosulfonate de méthyle :	»	40 »
Sulfate diisopropylique :	»	1 300 »
Sulfate diméthylque :	»	8 »
Bromure de benzyle :	»	105 »

Dans le cas du sulfate diméthylque il y a prise en masse aux environs de la demi-réaction. Il en est de même avec le sulfate diisopropylique ; avec une concentration plus forte, dans ce dernier cas, la réaction est rapidement ralentie ; c'est la raison pour laquelle on a préféré opérer en solution N/10 malgré la lenteur relative de l'alcoylation.

II. — Vitesses d'alcoylation à 0° dans l'éther anhydre.

Nous avons constaté, au chapitre précédent, que l'éther anhydre semblait être un solvant intéressant pour les alcoylations des cétones particulièrement instables, lesquelles, y étant peu solubles à l'état de dérivé sodé, se condensent sur elles-mêmes plus difficilement. Ainsi, nous avons vu que dans un solvant composé de toluène (1/5) et d'éther anhydre (4/5), la cyclopentanone sodée est plus stable que dans le toluène pur.

La vitesse d'alcoylation dans l'éther est-elle également plus lente ? C'est ce que nous avons étudié dans les cas de l'iodure de méthyle et du sulfate diéthylique.

Dans des tubes à essais contenant chacun 8 cm³ d'une solution étherée anhydre d'*o*-méthylcyclohexanone et de l'alcoylant en même proportion ($N/2 \times \frac{10}{8}$) à 0°, on ajoute au temps zéro 2 cm³ d'amylate

toluénique, 2,5 N également à 0°. A des temps donnés, le contenu d'un tube est agité avec un peu d'eau et on y dose, à la phtaléine, la soude restante par une solution chlorhydrique N/2.

Iodure de méthyle.

Minutes	o/o cétone méthylée	Minutes	o/o cétone méthylée
—	—	—	—
0	0	60	43
8	13	107	68
25	22	147	76

Le tracé de la courbe permet de constater que la demi-réaction est atteinte aux environs de 70 minutes (alors que dans le toluène elle est de 105 minutes). On voit donc qu'en dépit de la faible solubilité de la cétone sodée et de l'amylate dans l'éther, l'alcoylation est un peu plus rapide que dans le toluène. D'autre part la courbe est presque linéaire ce qui permet de penser qu'en réalité l'alcoylation est très rapide, mais qu'elle doit attendre la solubilisation de la cétone sodée non dissoute au fur et à mesure de la transformation en alcoyl-cétone de la cétone sodée dissoute.

Sulfate diéthylique.

Minutes	o/o cétone éthylée	Minutes	o/o cétone éthylée
—	—	—	—
0	0	120	33
5	2	155	40
37	8	345	60
70	22		

L'introduction de l'amylate toluénique dans la solution éthérée cétone + alcoylant produit ici aussi un précipité, puis rapidement une prise en masse très solide. Cependant, la demi-réaction est atteinte en 215 minutes environ (dans le toluène : 160 minutes) et la courbe a encore ici une allure linéaire.

Donc, la vitesse d'alcoylation dans l'éther anhydre est aussi rapide que dans le toluène. — On va donc pouvoir profiter de la stabilité plus grande des cétones sodées dans l'éther et employer ce solvant avec avantage dans l'alcoylation des cétones très fragiles.

Conclusion.

Nous avons dressé dans le tableau ci-après les temps de demi-réaction dans le toluène et les rapports de ces temps en prenant pour

unité celui se rapportant à l'alcoylant le plus lent : le bromure de *n*-butyle.

Alcoylants	Temps des demi-réactions en minutes			Rapports des vitesses
	50°, N/2	00, N/2	00, N/10	
Bromure de butyle normal.	680			1
Bromure de propyle	420			1,6
Bromure d'éthyle	280			2,4
Iodure d'éthyle.	120			6
Epichlorhydrine	95			7
Paratoluènesulfonate d'éthyle		1 930		12
Chlorure de benzyle	40	1 380		17
Benzènesulfonate d'éthyle		930		25
Sulfonate diisopropylique			1 300	80
Sulfate diéthylique		160		145
Iodure de méthyle.		105	480	220
Bromure d'allyle			280	380
Benzènesulfonate de méthyle		30	110	970
Bromure de benzyle			105	1 000
Camphosulfonate de méthyle			40	2 670
Sulfate diméthylique			8	13 300

Ethylants		Méthylants	
	Rapports des vitesses		Rapports des vitesses
Bromure.	1	Iodure	1
Iodure	2,5	Benzènesulfonate.	4
<i>p</i> -toluènesulfonate	5	Camphosulfonate	12
Benzènesulfonate	10	Sulfate	60
Sulfate	50		

On constate donc, qu'en ce qui concerne les **radicaux alcoyles**, ceux-ci sont, d'une façon générale, d'autant plus difficiles à fixer sur la molécule cétonique qu'ils sont plus lourds. L'allyle et le benzyle font exception à cette règle et sont de beaucoup les plus réactifs, le benzyle l'étant environ 2,5 fois plus que l'allyle.

Quant aux **agents d'alcoylation**, il ressort de cette étude, qu'on peut les classer dans l'ordre suivant de réactivité croissante.

Chlorure < Bromure < Iodure < *p*-Toluènesulfonate < Benzènesulfonate < Camphosulfonate < Sulfate.

En ce qui concerne la réactivité des agents d'alcoylation en fonction du radical alcoyle, certains travaux y ont été consacrés, en particulier ceux de Conant et Hussey⁽³⁷⁾ (réaction des chlorures avec l'iodure de potassium) et de Haywood⁽³⁸⁾ (réaction des iodures avec le benzylate de sodium). Il en ressort qu'un radical primaire est d'autant plus difficile à fixer sur une molécule qu'il est plus lourd, la différence étant cependant très grande entre le méthyle et l'éthyle. D'autre part, Horeau⁽³⁹⁾ a constaté que le bromure d'allyle réagit environ 150 fois plus vite sur le cyclopentanone-carbonate d'éthyle que le bromure de propyle.

Quant aux agents alcoylants, seule la réactivité comparée des halogénures semble avoir été étudiée. Il est connu que les iodures sont plus énergiques que les bromures, ceux-ci l'étant cependant plus que les chlorures. Nous ne citerons que les travaux de Menschutkin⁽⁴⁰⁾ qui, étudiant l'action des halogénures d'alcoyle sur la triéthylamine, constate que les iodures réagissent 7 fois plus vite que les bromures tandis que les chlorures restent inactifs.

Nos résultats, quant à l'ordre de réactivité des divers alcoylants, *sont donc en accord avec les travaux qui leur ont déjà été consacrés.*

D'autre part, *l'éther s'est révélé un solvant plus intéressant que les carbures, pour l'alcoylation des cétones très fragiles, celles-ci y étant plus stables et la vitesse de réaction de l'alcoylant y étant aussi rapide.*

Remarque. — Cas des nitrosulfonates d'alcoyle. — On sait que des corps tels que les benzènesulfonates et les toluènesulfonates ont déjà été employés comme agents d'alcoylation. Nos vitesses de réaction ont montré qu'ils étaient intéressants puisqu'ils agissent plus rapidement que les iodures correspondants; le *p*-toluènesulfonate et le benzènesulfonate d'éthyle sont en effet respectivement 2 fois et 5 fois plus réactifs que l'iodure avec l'*o*-méthylcyclohexanone sodée.

Nous avons pensé accentuer cette réactivité des sulfonates en introduisant sur le noyau des radicaux NO₂, Br, etc... Malheureusement, nous n'avons pu réaliser aucune alcoylation avec ces dérivés, bien que l'expérience ait montré que de tels sulfonates sont particulièrement énergiques. Ainsi des vitesses de réaction réalisées dans le toluène avec quelques éthylants, comme dans le procédé général, mais en concentration moindre (N/50) ont montré que par rapport au sulfate, déjà lui-même très réactif, le méta-nitrobenzènesulfonate

(37) CONANT et HUSSEY, *Amer. Chem. Soc.*, 1025, **47**, 476.

(38) HAYWOOD, *Chem. Soc. London*, 1922, **421**, 1904.

(39) HOREAU, *Thèse de Doctorat*, Nancy, 1933, 31.

(40) MENSCHUTKIN, *Zeit. f. phys. Chem.*, 1890, **5**, 589.

réagit, avec l'*o*-méthylcyclohexanone sodée, 3 fois plus vite, le bromo-4 nitro-3 benzènesulfonate : 70 fois, le bromo-4 dinitro-3,5 benzènesulfonate : 4 000 fois et surtout le méthyl-4 dinitro-3,5 benzènesulfonate agissant encore plus rapidement.

Cependant, même en opérant à basse température (-20°), de tels alcoylants ne nous ont pas conduits aux résultats attendus. Dans les divers essais que nous avons faits il a été récupéré une partie de la cétone initiale et des produits résineux ; *jamais n'a été constatée la présence de cétone alcoylée*. Par contre, les tentatives de rectification du mélange cétonique après action du nitrosulfonate et lavage à l'eau ont conduit souvent à des explosions.

CHAPITRE III

VITESSES D'ALCOYLATION PAR UN RÉACTIF DÉTERMINÉ : LE BROMURE D'ALLYLE, DES CÉTONES SODÉES PAR L'AMYLATE TERTIAIRE DE SODIUM

Après l'étude des vitesses de condensation des cétones sur elles-mêmes et celle des vitesses d'alcoylation par les divers réactifs, il était nécessaire, pour se faire une idée plus précise des rendements en alcoylcétone auxquels devait nous conduire notre méthode, de comparer les réactivités plus ou moins grandes de toute une série de cétones avec un alcoylant déterminé.

Nous avons choisi comme alcoylant, le bromure d'allyle, car sa réactivité avec les cétones sodées, inférieure à celle des sulfates et supérieure à celle des bromures et chlorures ordinaires, se prête le mieux à des mesures à la température ordinaire ; d'autre part, elle est assez forte pour permettre l'alcoylation de presque toutes les cétones étudiées avant leur disparition par condensation sur elles-mêmes.

Les diverses cétones sodées sur lesquelles nous avons fait réagir le bromure d'allyle ont été :

a) l'acétone, la méthyléthylcétone, l'acétophénone, la benzylacétone et la cyclopentanone, tous ces corps assez instables conduisant à des rendements nuls ou faibles avec l'amidure de sodium ;

b) la butyrone, l'isobutyronne, la cyclohexanone et ses trois dérivés ortho, méta et paraméthylés, la menthone et le camphre, chez lesquelles nous avons voulu nous rendre compte du rôle de l'empêchement stérique, enfin :

c) l' ω -allylacétophénone.

La butyrone et l'isobutyronne ont été obtenues respectivement par cracking du butyrate et de l'isobutyrate de plomb, eux-mêmes préparés par action des acides correspondants sur le carbonate de plomb.

L'allylacétophénone a été obtenue par action du bromure d'allyle sur l'acétophénone sodée par l'amylate (voir p. 745).

Nous ferons d'abord trois remarques relatives à la cyclopentanone, à l'acétone et au camphre.

1° *Cyclopentanone*. — La vitesse d'allylation se rapportant à cette cétone ne peut être prise en considération car lorsqu'on tente d'allyler cette cétone par le bromure d'allyle on n'obtient que d'infimes quantités d'allylcyclopentanone, mais une grande quantité d'un produit bouillant à une température un peu supérieure à la température d'ébullition de la cyclopentylidène-cyclopentanone, c'est-à-dire probablement un mélange de ce corps et d'allylcyclopentylidène-cyclopentanone. La cétone initiale s'est condensée sur elle-même avant de réagir avec le bromure d'allyle.

2° *Acétone*. — Nous avons vu dans le premier chapitre que l'acétone en présence d'amylate se condense aussi très rapidement sur elle-même et l'allylation par le bromure d'allyle conduit à un faible rendement en allylacétone. Cette disparition de l'acétone pendant l'allylation explique peut-être le ralentissement très marqué de la réaction que nous avons constaté après la demi-réaction.

3° *Camphre*. — La méthode à l'amylate ne permet pas l'alcoylation de cette cétone. Il se trouve en effet que l'étude de la vitesse de réaction relative au camphre a donné une vitesse sensiblement égale à celle de la réaction du bromure d'allyle sur l'amylate, dans les mêmes conditions. Il en a été de même en mettant en présence le bromure d'allyle et une solution camphre-amylate qui avait été distillée auparavant, en partie, à la pression ordinaire pour éliminer l'alcool amylique qui aurait pu se former, ceci en vue de rompre un équilibre éventuel. Le camphre n'a donc pas été sodé par l'amylate.

Technique des dosages. — Elle est la même que celle du chapitre précédent : on dose à la phthaléine la soude disparue au profit du bromure de sodium, c'est-à-dire indirectement la formation d'allylcétone. On opère au thermostat à 15°, dans des tubes à essais avec des solutions demi-normales.

* Pour nous rendre compte si nous ne suivons pas ainsi la vitesse de sodation des cétones qui, aussitôt sodées, réagiraient avec le bromure d'allyle, nous avons sodé au préalable, la menthone, l'allylacétophénone, la butyrone et l'isobutyronne, cétones bien stables, en les

mettant en présence de la quantité théorique d'amylate et en chauffant une heure au bain-marie; puis les cétones sodées ont été mises en réaction avec la quantité équimoléculaire de bromure d'allyle; on a constaté alors les mêmes vitesses d'alcoylation que lors de l'introduction de l'amylate dans le mélange cétone + bromure. Il n'est pas interdit d'admettre qu'il en est de même avec les autres cétones étudiées.

Un poids correspondant à 5/100 mol.-g. de bromure d'allyle, soit 6 g. est ajouté à 5/100 mol.-g. de la cétone étudiée, et le tout est étendu à 50 cm³ par du toluène. Dans des tubes à essais, on introduit 5 cm³ de cette solution et on les porte au thermostat à 15°. Au temps zéro, on ajoute dans chacun des tubes 5 cm³ d'une solution normale de t-amylate de sodium, qu'on a portée au thermostat également quelque temps auparavant. A des temps donnés, le contenu d'un tube est agité avec quelques centimètres cubes d'eau; on dose alors à la phthaléine la soude restante au moyen d'une liqueur N/2 d'acide chlorhydrique. On déduit ainsi le pourcent en cétone alcoylée.

Résultats. — Nous avons tracé les courbes de ces vitesses de réaction et dressé dans le tableau ci-dessous les temps de demi-réaction et les rapports de ceux-ci :

Cétones	Temps de demi-réaction en minutes à 15° et N/2	Rapports des vitesses
Cyclohexanone	8	1
<i>o.m.p.</i> méthylcyclohexanones	8	1
Méthyléthylcétone	14	1,75
Benzylacétone	30	3,75
Menthone	37	4,6
Butyrone	53	6,6
Acétone	53	6,6
Acétophénone	65	8
Isobutyron	90	11
α -allylacétophénone	110	14
Camphre	n'a pu être sodé	

Conclusion. — De cette troisième série de vitesses de réaction, il résulte que les différences de réactivité des diverses cétones sodées, avec un réactif alcoylant déterminé, sont faibles. Les rapports des vitesses ne varient que de 1 à 14 alors qu'on a constaté (voir chapitre II) que pour les divers réactifs alcoylants ils variaient de 1 à 1300. La structure de la cétone intervient peu et par suite le rôle de l'empêchement stérique semble minime.

CONCLUSIONS DE LA DEUXIÈME PARTIE

La plupart des cétones que nous avons étudiées sont celles qui, trop instables à l'état de dérivé sodé, n'ont pu être alcoylées par la méthode de Haller avec quelque intérêt. Nous les avons choisies de préférence à d'autres, car la méthode à l'amylate ne pouvait avoir d'avantages véritables que si elle permettait l'alcoylation de ces cétones.

Nous avons constaté que les *cétones les plus fragiles*, donc les plus difficiles à alcoyler, sont d'une manière générale : les cétones aliphatiques et aromatiques ayant un CH_3 voisin du CO , c'est-à-dire de formule générale $\text{R} - \text{CO} - \text{CH}_3$, les cyclanones non alcoylées en α , les cétones éthyléniques.

En ce qui concerne les *alcoylants*, nous avons pu voir la réactivité particulière des radicaux méthyle, allyle et benzyle et constater l'intérêt des sulfates qui se sont révélés des agents très énergiques.

Enfin, l'étude des vitesses de réaction dans l'*éther anhydre* a montré l'avantage de ce solvant dans les alcoylations délicates.

Guidés par les trois tableaux résumant les trois séries de vitesses de réaction étudiées : stabilité comparée des cétones sodées, réactivité comparée des alcoylants et réactivité comparée des cétones en fonction de leur structure, *nous pouvons donc prévoir approximativement les possibilités que nous offre le procédé à l'amylate, suivant la cétone et suivant le réactif alcoylant.*

Nous allons maintenant exposer dans la troisième partie une série d'exemples d'alcoylation que la méthode à l'amylate nous a permis de réaliser.

TROISIÈME PARTIE

EXEMPLES D'ALCOYLATION DE CÉTONES
PAR L'INTERMÉDIAIRE
DE L'AMYLATE TERTIAIRE DE SODIUM

L'étude cinétique de la stabilité des cétones sodées et de la réactivité des agents alcoylants, exposée dans la deuxième partie, nous a montré que l'amylate tertiaire de sodium, agent de sodation immédiate, allié à l'alcoylant convenable devrait permettre d'élargir la marge des possibilités offertes par l'amidure de sodium, dans l'alcoylation des cétones.

En nous rapportant aux trois tableaux résumant les trois séries de

vitesse de réaction, il est facile de présumer du rendement approximatif auquel la méthode à l'amylate doit nous conduire dans l'alcoylation donnée d'une cétone donnée et de faire choix de l'alcoylant convenable.

Soit par exemple à benzyliser la benzylacétone. — Le tableau III (p. 736) nous apprend que la benzylacétone sodée, mise en présence d'un alcoylant, réagit avec celui-ci environ 4 fois plus lentement que l'*o*-méthylcyclohexanone sodée, laquelle, comme on l'a vu, a servi de cétone de base pour la comparaison de la réactivité des alcoylants. Le tableau II (p. 732) nous montre que le chlorure de benzyle à 50° et N/2 réagit avec la moitié de l'*o*-méthylcyclohexanone sodée, en 40 minutes; la demi-réaction avec la benzylacétone serait donc atteinte en $40 \times 4 = 160$ minutes. Or le tableau I (p. 725) nous apprend que dans ces conditions la moitié de la benzylacétone s'est condensée sur elle-même après 50 minutes. On voit clairement que le chlorure n'est pas employable ici. Le bromure de benzyle, par contre, réagit 1 000/17 \approx 60 fois plus vite que le chlorure et dans les conditions ci-dessus, il aurait benzylé la moitié de la benzylacétone après 160/60 \approx 3 minutes.

Il apparaît donc que, contrairement au chlorure qui doit conduire surtout à des produits résineux, le bromure de benzyle doit nous donner des rendements satisfaisants en dibenzylacétone. L'utilisation de l'iodure, plus rapide cependant que le bromure, ne semble guère utile ici, étant donnée la marge de sécurité suffisante que nous procure la vitesse de réaction du bromure.

Nous illustrerons la méthode à l'amylate par quelques exemples d'alcoylation peu accessibles ou inaccessibles par le procédé à l'amidure.

1° *Cyclohexanone* :

- a) Ethylation par le sulfate diéthylique;
- b) Isopropylation par le sulfate diisopropylique;
- c) Diméthylation par le bromure de méthyle;
- d) Diallylation par le bromure d'allyle;
- e) Dipropylation par le sulfate dipropylique;

2° *Acétophénone* : Mono et triallylation par le bromure d'allyle;

3° *Benzylacétone* : Benzylation par le bromure de benzyle;

4° *Acétone* : Dibenzylation par le bromure de benzyle;

5° *Cyclopentanone* : Tétraméthylation par le sulfate diméthylique;

6° *Oxyde de mésityle* : Méthylation par le sulfate diméthylique.

Mode opératoire général.

Préparation de la solution d'amylate. — On chauffe à ébullition, jusqu'à arrêt du dégagement de H, une solution 2 N environ d'alcool amylique tertiaire en présence de sodium en excès. Le choix du sol-

vant (benzène, toluène ou xylène) dépend du point d'ébullition de la cétone alcoylée à soumettre par la suite à la rectification. L'emploi du benzène nécessite du sodium en ruban ; avec le toluène ou le xylène, on utilise une vive agitation mécanique. Après refroidissement, la solution est dosée par une liqueur titrée acide en présence de phtaléine ; elle peut être conservée plusieurs jours à l'abri de l'air.

Monoalcoylations. — Le procédé consiste à introduire, au moyen d'une ampoule à brome, la quantité calculée d'une solution d'amylate (1,1 mol.), dans le mélange cétone (1 mol.) + alcoylant (1,2 mol.), dissous dans le même solvant et agité mécaniquement. Si la cétone de départ est particulièrement fragile à l'état de dérivé sodé, ou si l'alcoylant est très réactif, il est préférable de refroidir par de la glace, surtout au début de l'addition d'amylate. Si l'alcoylant utilisé est un corps volatil, on prévoira l'adjonction d'un réfrigérant ascendant. Lorsque tout l'amylate a été introduit, on chauffe au bain-marie, un temps variable suivant les cas, pour terminer la réaction. Après refroidissement, on traite par l'eau et décante la solution organique qu'on sèche sur CaCl_2 . On distille le solvant et rectifie soigneusement le mélange cétonique qui comprend à côté de la cétone monoalcoylée attendue, un peu de la cétone de départ, de la cétone polyalcoylée (si la molécule possède plusieurs H mobiles) et quelques résidus de condensation. Si le radical alcoyle fixé a un faible poids moléculaire, la séparation des différents dérivés est laborieuse et demande plusieurs rectifications avec une bonne colonne ; elle peut même nécessiter une purification par passage par l'oxime ou la semi-carbazone.

Polyalcoylations. — Dans le cas des polyalcoylations, on opère de la même manière, mais en employant des quantités doubles ou triples d'amylate et d'alcoylant par rapport à la cétone, selon que l'on veut fixer deux ou trois radicaux alcoyle. S'il s'agit de dialcoyler, on utilise le procédé ci-dessous. Dans le cas des tri- et tétraalcoylations, il est préférable de commencer par dialcoyler, puis de laver à l'eau pour éliminer le sel de sodium formé (celui-ci, dans le cas des sulfates, produit une bouillie épaisse) et enfin de séparer par rectification le mélange cétonique de l'alcool amylique ; on soumet alors ce mélange à une nouvelle alcoylation (ou dialcoylation). On termine comme précédemment.

Remarques. — a) L'emploi d'un sulfate comme agent alcoylant nécessite, après son action, l'élimination complète de ce qu'il peut en rester, car il provoque souvent, pendant la rectification du mélange cétonique, une légère décomposition avec formation d'eau et dégagement de gaz à odeur sulfurée. On se débarrasse de ce sulfate en

entraînant à la vapeur d'eau la partie organique avant rectification. Dans le cas des cétones particulièrement instables, il est préférable d'éliminer au fur et à mesure de leur formation les produits acides nés de l'hydrolyse du sulfate pendant l'entraînement. Pour ce faire, on introduit dans le ballon, par une ampoule à Br, de la soude aqueuse de façon à toujours rester en milieu légèrement alcalin à la phthaléine. On opère à la touche si le virage de la phthaléine est peu visible dans le ballon.

b) Dans le cas de certaines cétones fragiles, mais à H peu mobile, comme l'oxyde de mésityle, et d'alcoylants très énergiques, comme le sulfate diméthylque (voir p. 749), il y a intérêt à employer un excès d'alcoylant et d'amylate pour compenser la perte de l'un et de l'autre due à l'interréaction. Avec de tels alcoylants, si la cétone est relativement peu fragile, comme la cyclohexanone par exemple, il peut être préférable de la soder au préalable, par simple mélange avec la solution d'amylate, puis d'introduire peu à peu l'alcoylant dans ce mélange agité et refroidi.

c) Les cétones sodées semblent plus stables, dans l'éther que dans les carbures; ainsi dans l'alcoylation des cétones les plus fragiles, que nous ayons rencontrées, l'acétone, la cyclopentanone et l'oxyde de mésityle, nous avons pu augmenter sensiblement les rendements en dérivé alcoylé, en introduisant de l'amylate benzénique dans le mélange cétone + alcoylant dissous dans l'éther anhydre au lieu du benzène.

1° Cyclohexanone.

a) *Ethylation par le sulfate diéthylique.* — Haller (⁴¹) traitant la cyclohexanone par l'amidure de sodium puis par l'iodure d'éthyle, n'a obtenu qu'une petite quantité d'un produit passant à des températures égales et un peu supérieures à celle de la cyclohexanone; par contre, il a constaté que 70 o/o de la cétone initiale s'était condensée sur elle-même. Il n'a pas poursuivi plus loin ses recherches.

Si l'on se rapporte à nos vitesses de réaction, on voit que l'on doit pouvoir facilement éthyler la cyclohexanone et que le sulfate diéthylique, 20 fois plus réactif que l'iodure, est le plus qualifié comme agent éthylant.

A partir de 98 g. de cyclohexanone et 154 g. de sulfate diéthylique dissous dans 400 cm³ de toluène et de 500 cm³ d'amylate toluénique 2 N, on obtient après introduction de l'amylate, chauffage de

(⁴¹) HALLER, C. R., 1913, 156, 1201.

3 heures au bain-marie bouillant (en maintenant l'agitation), entraînement à la vapeur et rectification :

155°-160°	cyclohexanone	24 g.
160°-178°	»	11 »
178°-180°	monoéthylcyclohexanone	42 »
180°-202°	»	15 »
202°-207°	diéthylcyclohexanone	10 »
Résidus		12 »

Si l'on tient compte de la cétone initiale récupérée, le rendement en dérivé monoéthylé atteint 43 o/o. Il n'y a pas plus de 10 o/o en produits résineux.

Orthoéthylcyclohexanone (*) $C_8H_{14}O$:

Eb_{12} : 67° ; $d^{15}_4 = 0,923$; $n^{15}_D = 1,4543$.

Semi-carbazone F : 162°-163°.

Constantes cadrant avec celles de la littérature.

α, α -Diéthylcyclohexanone $C_{10}H_{18}O$ (*), forte odeur de menthe.

Eb_{16} : 95°-97° ; $d^{17}_4 = 0,922$; $n^{17}_D = 1,4652$.

R. M. obs. : 46,20 ; calc. : 46,21.

Semi-carbazone F : 191°-193°.

b) Isopropylation par le sulfate diisopropylique. — L'isopropylation des cyclanones par l'amidure de sodium et l'iodure d'isopropyle conduit à des rendements faibles ou nuls en dérivés alcoylés. Ainsi Cornubert ⁽⁴²⁾ signale que l'isopropylation des *o*-, *m*- et *p*-méthylcyclohexanones amène à des o/o respectifs de 10,66 et 75 en produits de polymérisation.

Nous nous sommes proposé de préparer l'*o*-isopropylcyclohexanone à partir de la cyclohexanone bien que celle-ci, comme nous l'avons constaté, soit plus fragile encore que ses dérivés méthylés. Pour ce faire, nous avons utilisé le sulfate diisopropylique que nos vitesses de réaction ont révélé presque aussi énergique que le sulfate diéthylique.

Le procédé est le même que pour l'éthylation, mais il est préférable, après introduction de l'amylate de ne pas chauffer le mélange en réaction à plus de 80° pour éviter la décomposition partielle de l'alcoylant.

(*) Constantes établies sur un échantillon purifié par passage par le dérivé caractéristique.

(42) R. CORNUBERT, *Bull. Soc. Chim. France*, 1927, 41, 553.

A partir de 40 g. de cyclohexanone et de 73 g. de sulfate diisopropylique (préparé selon la méthode de Levailant⁽⁴³⁾) on obtient :

60°-65°/12-14	cyclohexanone	3 g.
65°-77°	»	3 »
78°-81°	o-isopropylcyclohexanone	14 »
81°-80°	»	11 »
Résidus		8 »

Compte tenu de la cétone initiale récupérée, rendement : 30 o/o en monoalcoylcétone, les polymérisations ne dépassent pas 20 o/o.

Orthoisopropylcyclohexanone (*) $C_9H_{16}O$:

Eb_{17} : 83° ; $d^{16} = 0,922$; $n_D^{16} = 1,4561$.

Semi-carbazone F' : 180° avec décomposition.

Constantes cadrant avec celles de Callier⁽⁴⁴⁾ qui a préparé cette cétone par oxydation de l'alcool correspondant.

c) *Diméthylation par le bromure de méthyle*. — L'obtention de la diméthyl α - α -cyclohexanone à partir de la cyclohexanone, par la méthode de l'amidure, nécessite deux sodations et alcoylations successives. La première méthylation, même par un alcoylant très énergique comme le sulfate diméthylque, conduit déjà entre autres, à 20 o/o de cyclohexényl-cyclohexanone. D'autre part, après les deux méthylations, la présence de dérivés mono- et tri-alcoylés et du dérivé symétrique, à côté de la diméthyl α - α -cyclohexanone, nécessite plusieurs purifications. Ainsi 112 g. de monométhylcyclohexanone, sodée par l'amidure et méthyliée par l'iodure donne, après élimination de la cétone de départ par le bisulfite de sodium, cristallisation de la semi-carbazone du dérivé diméthylé brut, régénération par ClH aqueux et entraînement à la vapeur, 18 g. de diméthyl α - α -cyclohexanone⁽⁴⁵⁾ rectifiée, pure.

Si l'on se rapporte à nos vitesses de réaction, on peut constater que la méthylation de la cyclohexanone est facilement accessible et que le bromure de méthyle est suffisamment réactif dans ce cas.

A partir de 343 g. (3,5 mol.) de cyclohexanone, 750 g. (8 mol.) de bromure de méthyle dissous dans 1 000 cm^3 de toluène et de 2 350 cm^3 (7 mol.) d'amylate toluénique 3 N (après introduction de l'amylate on abandonne à la température ordinaire pendant 48 heures) on obtient après rectification :

⁽⁴³⁾ R. LEVAILLANT, C. R., 1929, 188, 261.

^(*) *Idem*.

⁽⁴⁴⁾ A. CALLIER, Thèse Nancy, 1926, 22.

⁽⁴⁵⁾ R. CORNUBERT, Bull. Soc. Chim., 1927, 41, 368.

115°-153°	55 g.
153°-160°	30 »
160°-173°	350 »
173°-176°	12 »
Résidus	12 »

La fraction 160°-173° est débarrassée du dérivé monométhylé par agitation avec du bisulfite de sodium et rectifiée à nouveau :

150°-167°	25 g.
167°-169°	125 » fraction A
169°-170°	78 » » B
170°-171°	32 » » C
171°-174°	20 » » D
Résidus	8 »

Les fractions A, B, C, D sont mises en présence de chlorhydrate de semi-carbazide et d'acétate de sodium, selon le procédé habituel, dans l'alcool aqueux à l'ébullition pendant quelques heures ; mais les proportions moléculaires de chlorhydrate par rapport à la cétone sont respectivement pour A, B, C et D : 110 o/o, 100 o/o, 90 o/o et 60 o/o. Après recristallisation par l'alcool, on obtient : 108, 71, 28 et 10 g. soient 217 g. de semi-carbazone de la diméthyl α -cyclohexanone fondant à 191°-193°. L'hydrolyse de celle-ci est aisée par simple agitation avec ClH au 1/3 et l'extraction à l'éther remplace avantageusement l'entraînement à la vapeur (Rendement de l'hydrolyse : 83 o/o).

Après rectification, on obtient 116 g. de diméthyl α -cyclohexanone pure. Rendement à partir de la cyclohexanone : 26 o/o.

α , α -Diméthylcyclohexanone () C₈H₁₄O.*

Eb₇₆₀ : 170°-171° ; $d^{18}_4 = 0,914$; $n^{18}_D = 1,4499$.

Semi-carbazone F : 193°.

Constantes cadrant avec celles de Cornubert (⁴⁵).

d) Diallylation par le bromure d'allyle. — Comme dans le cas précédent, le procédé à l'amylate simplifie les opérations et augmente le rendement en alcoylcétone en abaissant la proportion des produits de polymérisation (23 o/o pour la première allylation à l'iodure par la méthode de l'amidure) (⁴⁶).

A partir de 245 g. (2,5 mol.) de cyclohexanone, de 600 g. (5 mol.) de bromure d'allyle et de la quantité correspondante d'amylate toluénique (5 mol.) on obtient après rectification :

(*) *Idem.*

(⁴⁶) R. CORNUBERT, *Ann. Chim.*, 1921, 16, 145.

70°-91°/12.		38 g.
91°-94°	monoallylcyclohexanone	42 »
94°-115°	»	34 »
115°-118°	diallylcyclohexanone	189 » fraction A
118°-136°	»	49 » » B
Triallylcyclohexanone et résidus:		57 »

Rendement en diallylcyclohexanone brute : 43 o/o. La fraction A donne 139 g. et la fraction B, 12 g. de semi-carbazone fondant avec décomposition à 187°-188°, laquelle régénérée par ClH au 1/3 et entraînement à la vapeur fournit 88 g. d' α,α -diallylcyclohexanone rectifiée pure. Rendement final : 20 o/o.

α,α -Diallylcyclohexanone ()* $C_{12}H_{18}O$:

Eb₁₄ : 116°-118° ; $d^{14} = 0,941$; $n_D^{14} = 1,4887$.

Semi-carbazone F : 187°-188°.

Constantes cadrant avec celles de Cornubert.

Nota. — La purification en passant par la semi-carbazone est plus facile et d'un meilleur rendement (hydrolyse) que le passage par l'oxime.

e) *Dipropylation.* — Un essai rapide a montré qu'on pouvait obtenir la dipropylcyclohexanone à partir du sulfate dipropylique et de la cyclohexanone. Mais la préparation de cet alcoylant ⁽⁴⁷⁾ exige d'abord l'obtention du chlorosulfonate de propyle, puis l'action sur ce dernier du nitrite de propyle et les rendements sont faibles.

Des travaux d'un autre ordre nécessitant de grandes quantités d' α,α -dipropylcyclohexanone, nous l'avons préparée avec des rendements quantitatifs à partir de la cétone diallylée correspondante par hydrogénation en présence de platine selon la méthode de Vavon ⁽⁴⁸⁾.

α,α -Dipropylcyclohexanone ()* $C_{12}H_{22}O$:

Eb₁₃ : 117°-118° ; $d^{15} = 0,908$; $n_D^{15} = 1,4632$.

Semi-carbazone F : 183°.

Constantes cadrant dans les deux cas avec celles du corps préparé par Cornubert ⁽⁴⁹⁾ par hydrogénation en présence de nickel de la diallylcyclohexanone.

⁽⁴⁷⁾ R. LEVAILLANT, C. R., 1928, **187**, 730.

⁽⁴⁸⁾ G. VAVON, C. R., 1912, **154**, 1705.

^(*) *Idem.*

⁽⁴⁹⁾ R. CORNUBERT et A. MAUREL, Bull. Soc. Chim. France, 1931, **49**, 1507.

2° Acétophénone.

Allylation par le bromure d'allyle. — L'allylation directe de l'acétophénone par NH_2Na et le bromure ou l'iodure d'allyle a conduit Haller⁽⁵⁰⁾ à une condensation totale de la cétone sur elle-même, à la formation de dypnone en particulier. Cependant, d'après cet auteur, cela ne serait pas dû à l'action condensante de l'amidure, puisque lorsqu'on reprend par l'eau de l'acétophénone ainsi sodée, on récupère toute la cétone initiale. Aussi Haller suppose-t-il que l'alcoylant n'est pas étranger à cette résinification.

Si l'allylation directe de l'acétophénone a échoué par le procédé à l'amidure, Haller a pu cependant obtenir les dérivés di et triallylés à partir de la monoallylacétophénone, celle-ci ayant été préparée selon la méthode de Perkin⁽⁵¹⁾ par décomposition du benzoyl-allyl-acétate d'éthyle. Il n'a pas décrit ces cétones, aussi nous sommes-nous proposé de préparer la monoallyl et la triallylacétophénone directement à partir de l'acétophénone, l'étude de nos vitesses de réaction ayant montré que le bromure d'allyle était suffisamment énergique dans ce cas.

a) **Monoallylation.** — A partir de 60 g. d'acétophénone et de 66 g. de bromure d'allyle dissous dans 200 cm³ de toluène et de 260 cm³ d'amylate toluénique 2 N, on obtient :

93°-97°	acétophénone	20 g.
125°-127°/18	monoallylacétophénone	31 »
148°-152°/16-17	diallylacétophénone	12 »
170°-175°/17	triallylacétophénone	5 »
Résidus		6 »

Compte tenu de l'acétophénone récupérée, rendement en dérivé monoallylé : 58 o/o.

ω-Monoallylacétophénone $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}$:

Eb_{16} : 125°-127° ; $d^{17} = 1,003$; $n_D^{17} = 1,5532$.

R. M. obs. : 49,50 ; calc. : 48,96.

Semi-carbazone F : 155°-157°. Oxime F : 53°.

b) **Triallylation.** — A partir de 12 g. d'acétophénone et de 36 g. de bromure d'allyle dissous dans 200 cm³ de xylène et de 150 cm³

⁽⁵⁰⁾ A. HALLER et E. BAUER, C. R., 1909, 148, 71 ; A. HALLER et E. BAUER, C. R., 1914, 158, 825.

⁽⁵¹⁾ PERKIN, J. Chem. Soc., 1884, 45, 185.

d'amylate xylénique 2 N, on isole, par rectification, de l'acétophénone plus ou moins allylée. Celle-ci est alors mise en présence de 50 cm³ de la solution d'amylate puis de nouveau allylée par 12 g. de l'alcoylant. Après un chauffage de 3 heures, lavage et rectification, on obtient :

150°-172°/19	3 g.
172°-174°/18	triallylacétophénone	17 » Rdt 70 o/o
Résidus.	4 »

ω, ω, ω -Triallylacétophénone C₁₇H₂₀O :

Eb₁₈ : 174°-176° ; $d^{17}_D = 0,987$; $n^{17}_D = 1,5366$.

R. M. obs. : 75,89 ; calc. : 75,71.

On a obtenu difficilement une oxime en aiguilles. F : 138°-139°.

Remarque. — En mettant en présence amylate et acétophénone pendant un certain temps, puis en déterminant par oximation la cétone initiale ayant disparu, soit 20 o/o, on constate après allylation que les résidus de distillation ont augmenté dans la même proportion. Donc l'alcoylant ne joue pas de rôle dans cette condensation de la cétone sur elle-même.

3° Benzylacétone.

Benzylation par le bromure de benzyle. — Haller et Bauer⁽⁵²⁾ ont vainement tenté d'alcoyler la benzylacétone après sodation par l'amidure. Ils ont constaté que par chauffage en présence de ce dernier, elle se condensait sur elle-même au fur et à mesure de sa sodation.

Nous avons vu (p. 738) que le bromure de benzyle allié à l'amylate devait nous permettre de benzyle la benzylacétone.

1° Préparation de la benzylacétone.

On a utilisé le procédé d'hydrogénation catalytique de la benzylidèneacétone, avec le platine Vavon⁽⁵³⁾. On arrête l'opération dès qu'on a fixé, sur une molécule de cétone, un peu plus d'une molécule d'hydrogène. On isole la benzylacétone par l'intermédiaire de sa combinaison bisulfite qui est ensuite décomposée et la cétone est rectifiée :

Eb : 110°-112°/12 mm. ; $n^{17}_D = 1,5145$; $d^{17} = 0,992$.

⁽⁵²⁾ A. HALLER et E. BAUER, *Ann. Chim. et Phys.*, 1913, **28**, 408.

⁽⁵³⁾ G. VAVON, *C. R.*, 1911, **153**, 68 et 1912, **154**, 1705.

2° *Benzylation de la benzylacétone.*

A partir de 26 g. de benzylacétone et de 30 g. de bromure de benzyle dissous dans 150 cm³ de toluène et de 180 cm³ d'amylate toluénique N/1 on obtient :

115°-120°/15	benzylacétone	3 g.
192°-194°/15	α, α -dibenzylacétone	22 »
Résidus		8 »

Compte tenu de la cétone initiale récupérée, le rendement en dibenzylacétone est voisin de 60 o/o.

α, α -Dibenzylacétone C₁₇H₁₈O. Produit très visqueux.

Eb₁₅ : 192°-194°; $d^{21}_4 = 1,033$; $n^{21}_D = 1,5543$.

R. M. obs. : 73,85; calc. : 73,55.

Oxime F : 75°.

Notons qu'il n'y a pas formation du dérivé symétrique, ce qui montre que la présence d'un premier radical à faible empêchement stérique comme le radical benzyle augmente la mobilité des H voisins.

..

L'acétone et la cyclopentanone, comme nous l'avons signalé (II^e partie, chapitre premier) sont les deux cétones saturées les plus fragiles à l'état de dérivé sodé que nous ayons rencontrées. La méthode de Haller ne permet pas de les alcoyler. D'ailleurs, en les comparant à la benzylacétone déjà très instable, puisqu'elle ne permet aucune alcoylation par la méthode à l'amidure, on a constaté que l'acétone se condensait sur elle-même 17 fois plus rapidement et la cyclopentanone 230 fois.

On voit que, même en employant les réactifs les plus énergiques, il est impossible de les alcoyler en utilisant l'un quelconque des trois solvants : benzène, toluène ou xylène.

Mettant à profit la plus grande stabilité des cétones sodées dans l'éther, comme nous l'avons constaté page 723, nous avons alors imaginé de modifier la méthode générale en employant une solution d'amylate benzénique concentrée et de l'introduire dans le mélange cétone + alcoylant dissous dans de l'éther anhydre. La réaction est alors beaucoup moins exothermique et conduit à des rendements satisfaisants en alcoylcétone.

4° *Acétone.*

Dibenzylation par le bromure de benzyle. — A partir de 14,5 g. (1/4 de mol.) d'acétone et de 85 g. (1/2 mol.) de bromure de benzyle

dissous dans 400 cm³ d'éther anhydre et de 240 cm³ d'amylate benzénique 2,1 N (1/2 mol.) on obtient :

105°-120°/13	benzylacétone.	4 g.
120°-185°/13	»	3 »
186°-189°/13	α z-dibenzylacétone	26 »
189°-250°/13	»	10 »
Résidus		13 »

La dibenzylacétone obtenue (rendement : 44 o/o) accuse les mêmes constantes et donne la même oxime F : 75° que celle obtenue par benzylation de la benzylacétone. Ici encore, on n'a pas trouvé trace du dérivé symétrique.

5° Cyclopentanone.

Tétraméthylation par le sulfate diméthylque. — Nous décrirons en détail cette alcoylation car : 1° il s'agit d'une cétone extrêmement fragile qui nécessite l'emploi d'un réactif très énergique et d'éther anhydre comme solvant ; 2° quatre H mobiles seront remplacés par quatre alcoyles et on opérera en plusieurs temps ; 3° il faudra avant rectification éliminer le sulfate diméthylque n'ayant pas réagi.

a) *Diméthylation* : 42 g. (1/2 mol.) de cyclopentanone, 126 g. (1 mol.) de sulfate diméthylque, 1 000 cm³ d'éther anhydre contenus dans un ballon de 3 litres et 400 cm³ d'amylate benzénique 2,5 N (1 mol.) sont refroidis dans la glace. On dissout, dans l'éther, la cétone et le sulfate et aussitôt après on ajoute goutte à goutte l'amylate dans ce mélange toujours refroidi et agité mécaniquement. Après introduction, on chauffe 2 heures à l'ébullition en maintenant l'agitation, laisse refroidir et lave par très peu d'eau (100 cm³). La couche organique est alors versée dans un ballon avec de l'eau et quelques gouttes de phtaléine ; le ballon est muni d'un réfrigérant descendant et d'une ampoule à brome contenant de la soude aqueuse permettant de neutraliser au fur et à mesure, pendant l'entraînement, les acides nés de l'hydrolyse du sulfate diméthylque n'ayant pas réagi, de façon à se trouver toujours en milieu légèrement alcalin ; on opère à la touche si le virage de la phtaléine est mal observé dans le ballon.

La couche organique entraînée est séparée, séchée sur CaCl₂ et rectifiée. On obtient ainsi entre 120° et 160° environ 30 g. de mélange cétonique et 11 g. de résidu.

b) *Troisième méthylation* : Dans le mélange cétonique dissous dans 500 cm³ d'éther anhydre agité mécaniquement et refroidi par de la glace, on ajoute d'un seul coup 1/2 mol. d'amylate benzénique, puis goutte à goutte 63 g. (1/2 mol.) de sulfate diméthylque. On chauffe alors 2 heures à ébullition. Après refroidissement on lave

avec peu d'eau ; la couche organique est décantée, séchée sur CaCl_2 et les traces d'eau restantes sont éliminées par un commencement de distillation sous vide.

c) *Quatrième méthylation* : La solution organique, sans être rectifiée, est soumise à une nouvelle sodation et une nouvelle méthylation avec les mêmes quantités d'amylate et de sulfate que pour la troisième méthylation.

Après lavage à l'eau, entraînement à la vapeur comme précédemment, la solution organique est séparée, séchée sur Cl_2Ca et rectifiée. On obtient :

129°-154°	grande majorité de triméthylcyclopentanone.	5 g.
154°-155°	$\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -tétraméthylcyclopentanone.	24 »
Résidus		4 »
Rendement en dérivé tétraméthylé pur : 35 o/o.		

$\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -Tétraméthylcyclopentanone $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}$:

Eb_{760} : 154°-155° ; $d^{20} = 0,867$; $n_D^{20} = 1,4280$.

Ces constantes sont en accord avec celles données par A. Haller et R. Cornubert⁽⁵⁴⁾ qui ont obtenu cette cétone par méthylations successives de l' α -méthylcyclopentanone.

6° Oxyde de mésityle.

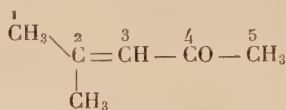
Méthylation par le sulfate diméthylque. — Comme nous l'avons exposé page 726, les cétones éthyléniques sont particulièrement instables à l'état de dérivé sodé, ce qui rend leur alcoylation très difficile par les agents de sodation habituels (Na , $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$, NH_2Na). A notre connaissance, seul Kon⁽⁵⁵⁾ a étudié d'une façon systématique l'alcoylation des cétones non saturées, en particulier, pour en déterminer les H mobiles. Ses résultats sont naturellement incomplets car, utilisant les trois sodants cités, il n'a pu alcoyler que des cétones éthyléniques jouissant d'une certaine stabilité telles que la cycloxyényl-acétone et la cyclopentényl-acétone ; des corps tels que l'allyl-acétone, l'oxyde de mésityle, la tétrahydroacétophénone, la benzylidène-acétone, l'isophorone, la pipéritone, etc., ne conduisent qu'à des produits résineux ou sont retrouvés inchangés.

Nous avons constaté nous-mêmes (chapitre premier de la deuxième partie) combien des cétones telles que l'oxyde de mésityle étaient fragiles et ne pouvaient être alcoylées que par des réactifs très énergiques et en utilisant l'éther comme solvant.

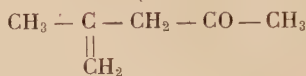
⁽⁵⁴⁾ A. HALLER et R. CORNUBERT, *C. R.*, 1914, **158**, 298.

⁽⁵⁵⁾ KON, *J. Chem. Soc.*, 1926, 1792.

Nous nous sommes proposé d'utiliser la méthode à l'amylate pour la méthylation de l'oxyde de mésityle. M. Dupont et Mlle Menut⁽⁵⁶⁾ ont montré que ce corps était en réalité un mélange de deux isomères inséparables :



(I)



(II)

dans les proportions approximatives de 80 o/o et 20 o/o respectivement. Notre but était à la fois d'effectuer une alcoylation encore jamais réalisée et, d'autre part, de voir si l'on pouvait tirer des conclusions quant à la structure et quant à la mobilité des H de l'oxyde de mésityle.

Mode opératoire. — Un essai préalable montre qu'en utilisant le procédé général, c'est-à-dire en introduisant la quantité calculée d'amylate dans le mélange en quantités théoriques d'oxyde de mésityle et de sulfate diméthylque (le meilleur agent de méthylation pour une cétone d'une telle fragilité), on retrouve, après lavage à l'eau et rectification (à côté du dérivé monométhylé (30 o/o) et de produits de condensation (20 o/o)) environ la moitié de la cétone de départ intacte. Par contre, les eaux de lavage sont pratiquement neutres à la phthaléine, ce qui montre que tout l'amylate introduit a réagi, probablement en partie avec l'alcoylant, avant sodation de la cétone, par suite de la faible mobilité des H de cette dernière.

De meilleurs rendements en dérivé monométhylé sont obtenus en utilisant le même mode opératoire, mais en doublant les quantités d'amylate et de sulfate diméthylque par rapport à l'oxyde de mésityle.

A partir de 49 g. d'oxyde de mésityle (1/2 mol.) et de 126 g. de sulfate diméthylque (1 mol.) dissous dans 350 cm³ d'éther anhydre (la solution étant refroidie dans de la glace) et de 500 cm³ d'amylate benzénique 2 N (1 mol.) introduit goutte à goutte dans le mélange agité mécaniquement, on obtient, après abandon à la température ordinaire, pendant une heure, lavage à l'eau, entraînement à la vapeur comme dans le cas de la cyclopentanone décrit page 748, et rectification soignée :

(56) G. DUPONT et Mlle MENUT, *Bull. Soc. Chim. France*, 1939, 6, 1215.

126°-146°		10 g.
146°-148°	oxyde de mésityle méthylé.	23 »
148°-153°	»	9 »
Résidus		16 »

Le rendement en dérivé monométhylé atteint ainsi 42 o/o.

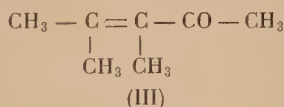
Identification du dérivé monométhylé.

1° Les constantes observées :

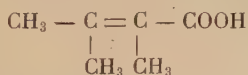
Eb : 146°-148° ; $n_D^{16} = 1,4474$; $d^{16} = 0,868$.

R. M. obs. : 34,52 ; calc. : 34,08

et le point de fusion de la semi-carbazone : F : 194°-196° sont en accord avec ceux donnés par la littérature ⁽⁵⁷⁾ pour la diméthyl-2,3 pentène-2 one-4 (C₇H₁₂O) :

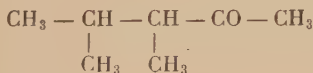


2° L'oxydation par l'hypochlorite de sodium d'un échantillon de ce dérivé monométhylé donne un acide fondant à 68° et de masse moléculaire : M = 114, c'est-à-dire l'acide triméthylacrylique :



Ceci ne permet pas de préjuger de l'emplacement de la double liaison dans la molécule, mais montre qu'on a bien méthylé sur le carbone 3.

3° L'hydrogénation catalytique au platine, selon la méthode de Vavon ⁽⁴⁸⁾ de l'oxyde de mésityle méthylé, conduit bien à la cétone saturée attendue :



On observe les constantes suivantes en accord avec la littérature :

Eb : 136°-138° ; $n_D^{18} = 1,4122$; $d^{18} = 0,823$.

Semi-carbazone F : 112°-113°.

4° Absorption ultra-violette. — On sait que l'oxyde de mésityle, cétone α -éthylénique, donne un maximum d'absorption : $\log \epsilon = 4,14$, $\lambda = 236 \text{ m}\mu$. On obtient pour le dérivé méthylé en solution dans l'alcool un spectre analogue avec maximum $\log \epsilon : 3,58$ à $\lambda = 247 \text{ m}\mu$.

⁽⁵⁷⁾ J. COLONGE, *Bull. Soc. Chim. France*, 1939, 6, 345.

Le net abaissement du maximum d'absorption indique la présence de l'isomère β -éthylénique tandis que le déplacement bathochromique de 11 m μ confirme bien la substitution d'un radical alcoyle à un H de la double liaison (loi de Woodward).

On peut donc affirmer que : a) on a méthylé l'oxyde de mésityle ; b) le radical méthyle s'est fixé sur le carbone 3, c'est-à-dire sur la

double liaison pour donner la cétone :

$$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{C} = \text{C} - \text{CO} - \text{CH}_3 \\ \diagdown \quad | \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$$

et probablement l'isomère :

$$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{C} - \text{CH} - \text{CO} - \text{CH}_3 \\ \diagdown \quad | \\ \text{CH}_2 \quad \text{CH}_3 \end{array}$$

Conclusion de la troisième partie.

Ces quelques exemples ont montré comment en utilisant un agent de sodation particulièrement rapide comme l'amylate tertiaire de sodium et en employant les alcoylants convenables, il est possible d'élargir la marge des possibilités offertes par la méthode à l'amidure de sodium dans l'alcoylation des cétones.

On a vu que le procédé à l'amylate permet l'alcoylation de cétones instables, irréalisable par la méthode à l'amidure. Ainsi, par exemple, compte tenu de la cétone initiale récupérée, on a monoéthylé la cyclohexanone (Rdt : 43 o/o), monallylé l'acétophénone (Rdt : 58 o/o), monobenzylé la benzylcétone (Rdt : 60 o/o), monométhylé l'oxyde de mésityle (Rdt : 42 o/o).

Enfin quelques exemples ont montré combien l'amylate simplifiait le problème des polyalcoylations de cétones mêmes très fragiles. Ainsi, entre autres, on a dibenzylé l'acétone (Rdt : 44 o/o), tétraméthylé la cyclopentanone (Rdt : 35 o/o).

CONCLUSION

Dans le présent travail, nous avons montré que l'amylate tertiaire de sodium peut avantageusement remplacer l'amidure de sodium comme intermédiaire dans l'alcoylation des cétones qui se condensent trop rapidement sur elles-mêmes (cétones aliphatiques et aromatiques de la forme $\text{R} - \text{CO} - \text{CH}_3$, cyclanones non alcoylées en α , cétones éthyléniques).

Une première partie a été consacrée au choix de l'agent de sodation optimum : l'amylate tertiaire de Na. Soluble dans les carbures (benzène, toluène, xylène) l'amylate tertiaire réagit immédiatement même à froid sur la plupart des cétones possédant un H mobile.

Une deuxième partie consistant en trois séries de vitesses de réactions a été consacrée à préciser la facilité de chacune des deux réactions concurrentes : condensation de la cétone sur elle-même et condensation avec l'alcoylant.

1° *Condensation sur elles-mêmes des cétones* sodées par l'amylate tertiaire de sodium et qui conduisent à de mauvais rendements par la méthode à l'amidure (on a suivi la réaction au chlorhydrate d'hydroxylamine qui permet de titrer la cétone de départ dans des conditions où la cétone de condensation agit à peine). Il a été constaté entre autres la stabilité relative des cyclanones déjà alcoylées en α et la réactivité particulière de la cyclopentanone qui se condense 2 000 fois plus vite que la cyclohexanone. D'autre part, les cétones sodées se sont révélées plus stables dans l'éther anhydre que dans les carbures.

2° *Réactivité comparée des alcoylants*. — On a retrouvé des faits connus pour d'autres réactions : pour les halogénures, vitesse croissante dans l'ordre chlorure, bromure, iodure ; pour les radicaux, grande réactivité du méthyle, de l'allyle et du benzyle. De plus il a été établi que les agents d'alcoylation peuvent être classés dans l'ordre suivant de réactivité croissante : chlorure, bromure, iodure, *p*-toluènesulfonate, benzènesulfonate, camphosulfonate, sulfate. Enfin, on a constaté que la vitesse d'alcoylation d'une cétone sodée dans l'éther anhydre est largement aussi rapide que dans les carbures.

3° *Facilité d'alcoylation par le bromure d'allyle des cétones sodées en fonction de leur structure*. — On a constaté que les différences sont très faibles, donc que le rôle de l'empêchement stérique est minime.

Dans une **troisième partie**, nous avons donné quelques **exemples d'alcoylation qui n'avaient pu être réalisés jusqu'à présent**, le choix de l'alcoylant ayant été déterminé par la comparaison des résultats des trois séries de vitesses précédentes.

Le solvant employé est un carbure benzénique si la cétone à alcoyler jouit d'une stabilité relative ; c'est au contraire l'éther anhydre si la cétone de départ est particulièrement fragile.

La technique très simple consiste à introduire la quantité calculée d'une solution d'amylate dans le mélange en quantités théoriques de la cétone et de l'alcoylant. S'il s'agit d'une polyalcoylation on opère

d'une façon presque identique, mais en doublant ou triplant les proportions d'amylate et d'alcoylant par rapport à la cétone, selon que l'on veut di ou tri-alcoyler.

On a ainsi effectué les alcoylations suivantes :

a) *Dans le toluène :*

- Cyclohexanone : Ethylation par le sulfate diéthylique.
Isopropylation par le sulfate diisopropylique.
Diméthylation par le bromure de méthyle.
Diallylation par le bromure d'allyle.
Dipropylation par le sulfate dipropylique.
- Acétophénone : Mono et triallylation par le bromure d'allyle.
- Benzylacétone : Benzylation par le bromure de benzyle.

b) *Dans l'éther anhydre :*

- Acétone : Dibenzylation par le bromure de benzyle.
- Cyclopentanone : Tétraméthylation par le sulfate diméthylique.
- Oxyde de mésityle : Méthylation par le sulfate diméthylique.

Travail effectué dans les Laboratoires de l'Ecole Normale Supérieure, sous la direction de M. le Professeur VAVON.

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DU CARBONATE THALLEUX ET DE L'OXYDE THALLIQUE (*)

Par MORTÉZA RASSA

INTRODUCTION

En 1861, Crookes a aperçu la raie verte du thallium en soumettant à l'analyse spectroscopique les boues des chambres de plomb d'une usine. Lamy en 1862, dans un remarquable travail a isolé le nouveau métal, étudié presque toutes ses propriétés et préparé ses sels.

Ses minerais sont peu nombreux ; les plus importants sont des thallosulfures comme le sulfure d'arsenic et de thallium et des thalloséléniures, notamment le séléniure de thallium, de cuivre et d'argent $(\text{Cu, Ag, Tl})_2\text{Se}$. La source principale reste les boues des chambres de plomb, lorsqu'on brûle certaines pyrites.

Beaucoup de ses réactions notamment celles des chlorures, bromures, iodures, chromates et sulfures semblent à quelques détails près les mêmes que celles du plomb. Mais il faut constater qu'il existe des différences parfois profondes entre le thallium moléculaire et l'ion thallium. On peut admettre que le métal thallium ressemble au métal plomb ; ils ont un éclat semblable, ils sont tous les deux très malléables et mous, leur densité est très voisine ($\text{Tl } 11,85$ et $\text{Pb } 11,34$), leur volatilité est aussi très rapprochée et enfin ils sont l'un et l'autre très fusibles ($\text{P. F. Tl} = 302^\circ$ et $\text{Pb} = 327^\circ$).

Si on compare l'ion thallium et l'ion plomb dans leurs combinaisons avec les mêmes corps, on constate que beaucoup de sels du plomb et de sels correspondants du thallium ne se ressemblent ni par la forme cristalline, ni par la composition de leurs hydrates ; ces composés du thallium ont par contre une certaine analogie avec ceux du potassium. C'est d'ailleurs en raison de ses propriétés chimiques très variées et presque paradoxales, le rapprochant tantôt d'une

(*) Thèse d'Ingénieur-Docteur soutenue à Paris le 16 Juin 1953.

famille de corps simples, tantôt d'une autre, que Jean-Baptiste Dumas l'avait appelé l'ornithorynque des métaux.

En effet, en dehors des rapprochements qui viennent d'être rappelés vis-à-vis du plomb, l'insolubilité de ses chlorures, bromures, iodures et chromates le rapproche du mercure et du cuivre monovalent ainsi que de l'argent. Beaucoup de sels du thallium monovalent sont incolores, bien cristallisés et le plus souvent anhydres comme ceux du potassium, de l'ammonium, du rubidium et du cæsium. Son spectre de flamme est simple comme celui des métaux alcalins.

D'autre part, grâce à la trivalence qu'il manifeste dans certaines combinaisons, le thallium se rapproche de l'aluminium dans la colonne duquel il se trouve ainsi que du fer trivalent.

L'étude des sels du thallium présente beaucoup de difficultés, et elle est loin d'être complète. On peut prendre comme exemple la mesure des tensions de dissociation du carbonate de thallium et de l'oxyde thallique, qui n'ayant pas fait l'objet de nombreuses recherches, ne sont pas connues avec précision et les résultats donnés par ces recherches ne concordent pas souvent.

En effet, le carbonate fond assez bas (273°) et l'oxyde thalleux qui se forme par la décomposition du carbonate fond aussi au voisinage de celui-ci (300°) et il est soluble dans le carbonate fondu. Dans ces conditions contrairement aux cas de la plupart des carbonates, dont leurs systèmes sont formés de trois phases, il existe dans le cas du carbonate thalleux un système qui est formé de deux phases; par conséquent le système est divariant.

De plus les sels fondus attaquent la plupart des récipients et l'on est gêné également par le grimpage des sels fondus et ceux-ci peuvent alors couler sur le tube de chauffe.

Les oxydes sont encore plus difficiles à manipuler. L'oxyde thallique fondu attaque le quartz et la porcelaine, il dissout le platine et l'argent. Si en chauffant le Tl_2O_3 on dépasse son point de fusion (720°) l'opération peut entraîner l'attaque des vases.

Je me suis donc proposé de faire une étude sérieuse de la décomposition thermique du carbonate de thallium monovalent et de l'oxyde thallique; le présent travail revient, en somme, à reprendre avec des techniques modernes les expériences initiales de Lamy.

Cet exposé comprend trois parties :

I. — Matières premières et appareillage.

II. — Décomposition thermique du carbonate thalleux et l'influence du gaz carbonique sur cette décomposition.

III. — Décomposition thermique et mesure de la tension de dissociation de l'oxyde thallique.

PREMIÈRE PARTIE

APPAREILLAGE

Notre méthode consiste, en principe, à chauffer la substance dans le vide et à mesurer le volume de gaz dégagé par la lecture de sa pression.

L'ensemble de l'appareil construit est représenté sur la figure 1 ; il contient deux parties :

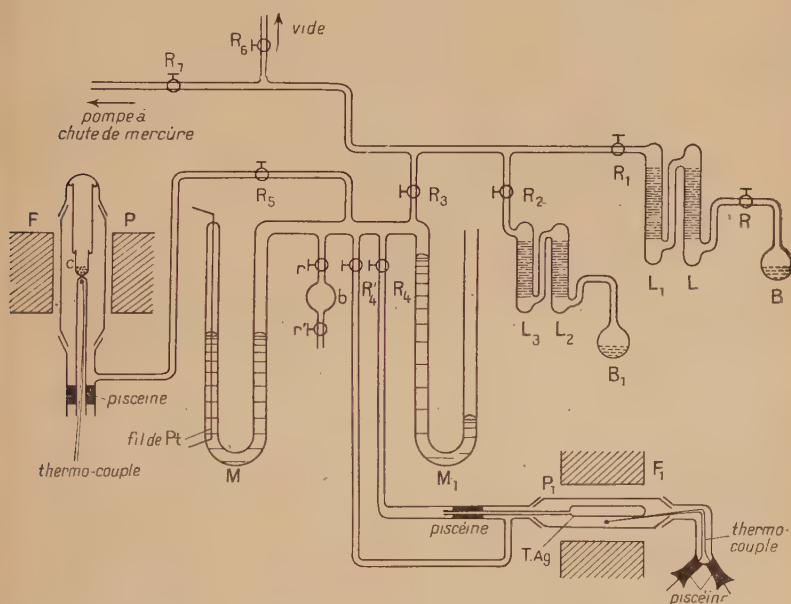


Fig. 1.

I. — L'appareil pour la décomposition thermique du carbonate thalleux.

II. — L'appareil pour la diffusion de l'oxygène à travers l'argent et la dissociation de l'oxyde thallique.

Voici la description de l'ensemble de l'appareil.

I. — Les fours de chauffe F et F1 sont des fours à réglage automatique système Chevenard-Joumier.

2. — Les tubes de chauffe P et P₁ sont en porcelaine, et chacun d'une longueur de 60 cm. et d'un diamètre intérieur de 25 mm. munis de deux rodages normalisés à leurs extrémités. Ils sont reliés par un tube de 6 mm. de diamètre intérieur aux manomètres M et M₁. Les robinets R₅ et R₄ permettent de mettre en communication soit P soit P₁ avec les deux manomètres M et M₁.

3. — Le manomètre M de 18 mm. de diamètre intérieur possède au milieu de sa branche fermée un fil de platine de 1/10 de millimètre. Le manomètre M₁, avec une branche ouverte et le même diamètre intérieur que le manomètre M, est construit afin d'avoir toujours un volume constant dans l'appareil ; ainsi quand on fait le vide le mercure monte dans le manomètre M₁, descend en M, par conséquent le volume reste le même.

4. — Le creuset C en argent pur d'une longueur de 10 cm. et d'un diamètre de 1 cm. est suspendu au milieu du tube de chauffe P par deux fils d'argent qui sont fixés latéralement au bord du creuset et attachés au rodage du tube de chauffe.

5. — T. Ag est le tube d'argent pur d'une longueur de 60 cm. et dont 25 cm. de 13 mm. de diamètre intérieur, 0,3 mm. d'épaisseur, et 35 cm. de 5 mm. de diamètre, 0,5 mm. d'épaisseur. Le robinet R₁ relie l'extérieur du T. Ag aux manomètres ; l'intérieur du T. Ag ne peut pas communiquer directement avec l'intérieur du tube en porcelaine P₁ grâce à un joint de picéine étanche.

6. — Les thermo-couples sont en chromel-alumel et celui en P est placé dans une gaine ; celle-ci est fixée à la partie femelle du rodage du tube de chauffe à l'aide d'un joint de picéine.

7. — Le ballon B₁ contient le bicarbonate de sodium qui fournit par sa décomposition thermique le gaz carbonique CO₂.

8. — Les colonnes L₂, L₃ contiennent le P₂O₅ et sont soudées au ballon B₁ ; par les robinets R₂, R₃ et R₅ elles sont reliées au tube de chauffe P.

9. — Le ballon B qui renferme le permanganate de potassium permet de préparer l'oxygène.

10. — Les colonnes L et L₁ contenant respectivement de la potasse fondue et du P₂O₅ permettent d'avoir l'oxygène exempt de CO₂ et de traces d'eau. L et L₁ peuvent être en communication avec le tube d'argent T. Ag par les robinets R₁, R₃ et R₄.

11. — Le robinet R₆ met l'appareil en communication avec l'appareil à vide, qui est composé d'une pompe à palette et d'une pompe à diffusion de mercure. Le vide est obtenu en deux étapes : une pompe à palette à grand débit donne un vide préliminaire de 1/10 de millimètre environ ; puis une pompe à diffusion donne un vide à 1/1000 de millimètre. Ce vide peut être réalisé par cet ensemble en 20 minutes.

12. — Le robinet R7 relie l'appareil à une trompe à chute de mercure qui sert à recueillir quantitativement les gaz.

Calcul du volume de l'appareil. — Pour mesurer le volume de l'appareil, j'ai utilisé un ballon supplémentaire *b* (voir fig. 1) muni de deux robinets *r* et *r'*; le robinet *r* sert à mettre en communication le ballon *b* avec l'ensemble de l'appareil et le robinet *r'* avec l'atmosphère. La manœuvre des robinets permet de faire le vide dans la totalité de l'appareil, puis d'introduire de l'air à la pression atmosphérique dans le ballon seul, enfin de mettre en communication le ballon avec l'appareil. On lit à ce moment la pression. Une deuxième partie de l'expérience consiste à refaire le vide dans l'appareil, après avoir isolé le ballon *b* en fermant le robinet *r*. Ensuite on met de nouveau en communication le ballon *b* avec l'appareil et on répète la manœuvre jusqu'à ce que la pression ne soit plus mesurable.

On calcule le volume du ballon *b* en mesurant la masse d'eau qu'il peut contenir à la température ambiante.

L'application de la loi Mariotte permet alors de connaître le volume de l'appareil.

CHAPITRE I

MESURE DES PRESSIONS

La construction du manomètre M. — Afin de transformer la variation de pression en variation de force électromotrice j'ai utilisé le manomètre M (fig. 1) qui sert aux lectures de pressions et qui est ainsi construit :

Au milieu de la branche fermée du manomètre un fil de platine de 1/10 de millimètre est tendu et soudé directement dans le verre aux deux extrémités de cette branche. Ce fil constitue la résistance variable de l'une des branches d'un pont de Wheatstone.

Une augmentation de pression diminue la longueur du fil de platine et par conséquent sa résistance; les autres résistances restant fixes, il en résulte une variation de potentiel entre A et B, variation qui peut être enregistrée par le galvanomètre; un courant à peu près de 30 milliampères, dont on peut calculer, passe dans le fil de platine et de cette façon on obtient un déplacement de 1 mm. du spot du galvanomètre pour une variation de 1,3 mm. de pression. La sensibilité du galvanomètre peut d'ailleurs être réglée à volonté en faisant varier les résistances du pont.

Remplissage du manomètre. — La branche ouverte du manomètre, dont la construction a été décrite précédemment, est soudée à un réfrigérant; celui-ci est soudé à un ballon contenant le mercure.

On fait le vide à la pompe à diffusion de mercure, en chauffant les tubes de verre, afin de les dégazer; on chauffe aussi très doucement le mercure du ballon. Il faut pomper plusieurs heures. Lorsque le vide de $1/1000$ de millimètre est réalisé, on chauffe le ballon; le mercure distille et se condense dans le réfrigérant d'où il coule dans le manomètre. L'ensemble des manipulations est long, mais facile et sûr, le mercure ainsi obtenu est très propre.

CHAPITRE II

MESURE DES TEMPÉRATURES

Toutes les mesures de températures ont été effectuées à l'aide du couple thermo-électrique et d'un millivoltmètre.

Les couples. — J'ai utilisé des couples chromel-alumel; leur force électromotrice, sensiblement proportionnelle à la température, est donnée par des tables.

Étant donné que les couples pouvaient être attaqués par les sels de thallium, j'ai évité de les placer dans la masse de la substance. C'est pourquoi je me suis borné à fixer les couples dans une gaine; celle-ci est retenue par une soudure interne ou par un joint étanche de picéine (voir fig. 1).

La force électromotrice de ce couple, qui est une fonction linéaire de la température, est déterminée pour les températures d'ébullition de l'eau, de la naphthaline et du soufre.

Le produit étant placé directement au-dessus du thermo-couple, on peut admettre que la température indiquée par les couples était, à une très faible erreur près, celle du produit.

Millivoltmètre. — J'ai utilisé un millivoltmètre A. O. I. P. à spot lumineux et à plusieurs sensibilités. On peut apprécier $1/10$ de division, soit $1/1500$ de l'échelle.

Contrôle du vide. — Ce contrôle a été effectué à l'aide d'un vacuscope. L'appareil qui se trouve dans le commerce est facile à construire. Celui que j'ai construit permettait d'apprécier le $1/1000$ de millimètre. Peu encombrant et permettant une mesure rapide, cette jauge donne toute satisfaction.

PLANCHE I

Sur tous les clichés de cette planche et de la planche suivante, la lumière est supposée venir de droite. Le grandissement est de 40 pour le cliché (1), 17 pour les clichés (2) à (18) et 25 pour les clichés (19) à (24).

I. — *Photophorèse de fumées.*

Cliché 1. — Photophorèse de fumée d'indigotine au soleil.

Clichés 3 et 4. — Photophorèse de particules de fumée d'anthracène éclairées par un arc au charbon à une pression de 2 cm. On voit très nettement sur le cliché 3 que les particules très fines sont négatives alors qu'une particule plus grosse est positive.

Sur le cliché 4 une grosse particule positive oscille et sa trajectoire est pointillée.

II. — *Photophorèse de particules solides.*

Clichés 2 et 5. — Poudre de CuO à une pression de 3 mm. Un grand nombre de particules sont violemment positives et un certain nombre sont négatives. Beaucoup de trajectoires sont pointillées (ce qui se produit aussi avec un éclairage faible).

Cliché 6. — Poudre de fer oméga (pression 20 cm.). Interruptions du faisceau lumineux : 40 par seconde ; éclairement : $3/160$ de seconde ; obscurité : $1/160$.

On peut remarquer sur ce cliché qu'un grand nombre de particules tombent plus vite en l'absence de faisceau lumineux que lorsqu'elles sont éclairées.

Clichés 7 et 8. — Poudre de Zn. Pression : 2 cm. Interruptions : $1/160$ de seconde ; éclairage : $3/160$.

De très nombreuses particules pourtant assez grosses sont violemment négatives (cette poudre possède un coefficient de diffusion élevé).

III. — *Photophorèse de brouillards.*

Cliché 9. — Bleu organol dissous dans de l'huile Diesel. Concentration maximum. Interruptions : $1/40$ de seconde ; éclairage : $3/40$. On voit que de grosses gouttelettes sont négatives.

Clichés 10, 11 et 12. — Photophorèse de gouttelettes de rouge organol dissous dans de l'huile Diesel (concentration maximum) ; cliché 10 : $p = 6$ cm., clichés 11 et 12 : $p = 15$ cm.

Les grosses particules sont positives et les fines négatives ; sur les très fines on voit nettement apparaître un certain mouvement brownien (cliché 12).



Enregistrement de la pression et de la température.

La pression et la température sont enregistrées automatiquement par un galvanomètre enregistreur de Rengade. Il a l'avantage de donner une courbe qui ne soit pas déterminée par des points mais continue. Les moindres discontinuités d'un phénomène sont exactement reproduites par la courbe.

On fait tomber les rayons lumineux sur les miroirs des deux galvanomètres qui mesurent la pression et la température; ces rayons lumineux renvoyés par les miroirs viennent impressionner une feuille de papier sensible (papier graphique spécial).

Les courbes obtenues à l'aide des deux spots sont les courbes de la pression et de la température; en calculant ces deux courbes on obtient finalement la courbe de la pression en fonction de la température.

DEUXIÈME PARTIE

DÉCOMPOSITION THERMIQUE DU CARBONATE DE THALLIUM MONOVALENT

Le carbonate de thallium utilisé dans ces expériences est soit celui que l'on trouve dans le commerce, soit du carbonate qui a été préparé.

CHAPITRE I

A. — PURIFICATION DU CARBONATE DE THALLIUM COMMERCIAL. — Le carbonate est recristallisé plusieurs fois à partir de sa solution saturée à l'ébullition par refroidissement jusqu'à 0°. On obtient ainsi un sel anhydre, dont la composition ne varie plus par une nouvelle recristallisation.

B. — PRÉPARATION DU CARBONATE DE THALLIUM. — On sait qu'on le prépare par double décomposition entre le carbonate de baryum et le sulfate de thallium; ou bien en faisant passer un courant de gaz carbonique dans une solution froide d'hydroxyde de thallium monovalent.

Obtention de TlOH. — La préparation de TlOH à l'état pur présente beaucoup de difficultés.

Parmi les méthodes d'obtention de TlOH indiquées depuis longtemps celle de Lamy ⁽¹⁾ consiste à précipiter une solution de sulfate thalleux par la baryte, filtrer et évaporer la liqueur. C'est alors qu'il est difficile d'éviter soit la carbonatation à l'air, soit l'attaque des vases et enfin la déshydratation partielle de la base. On doit opérer dans des vases d'argent, dans une atmosphère exempte de CO₂, en présence d'un déshydratant et à la température ordinaire. C'est une préparation qui demande plusieurs mois pour quelques grammes de produit.

Bahr ⁽²⁾ et Bottger ⁽³⁾ l'ont préparé en envoyant un courant d'oxygène sur la grenaille de thallium placée sous l'eau.

De Forcrand ⁽⁴⁾ a obtenu l'éthylate de thallium en envoyant de l'air dans de l'alcool contenant du thallium métallique. L'éthylate de Tl mis en présence d'eau est hydrolysé en TlOH et alcool.

Ross Phillips et Hartman ⁽⁵⁾ ont remarqué que le thallium s'oxyde en présence d'eau et donne TlOH. Pour augmenter le rendement en TlOH, il était nécessaire de créer une grande surface de contact du thallium avec l'oxygène et l'eau ; c'est pourquoi ils proposent d'utiliser le thallium à l'état finement divisé.

Cette méthode étant simple, assez rapide et d'un bon rendement, je l'ai appliquée avec de petites modifications notamment dans le domaine de l'appareillage (fig. 2).

Il consiste en un erlenmeyer en argent pur d'un litre, relié par un bouchon étanche à un tube en pyrex de 50 cm. de long et 3 cm. de diamètre. Au fond de ce dernier se trouve une toile en nichrome de 100 mailles/cm², sur laquelle on place la mousse de thallium à l'état finement divisé. Le tube (T) est relié d'une part à l'arrivée de la vapeur d'eau et d'autre part à l'arrivée de l'oxygène préalablement rendu exempt de gaz carbonique par passage à travers des colonnes de KOH. La mousse de thallium est préparée de la manière suivante : on fond le thallium (P. F. de thallium = 302°) et l'on verse le métal fondu, d'une hauteur de 2 m. 50, dans un grand vase d'eau froide.

On fait passer sur la mousse de thallium, ainsi préparée, un courant de vapeur d'eau et un courant d'oxygène pur avec un débit de 2-3 litres/minute. TlOH coule goutte à goutte dans l'Erlenmeyer d'argent. Le tube C permet la sortie de l'oxygène ; on y place aussi un thermomètre afin de contrôler la température qui doit être 70-80° C.

⁽¹⁾ *Ann. Chim. Phys.*, 1863, 67, 385-417.

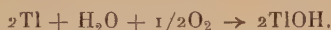
⁽²⁾ *Z. anorg. Chem.*, 1911, 71, 79.

⁽³⁾ *Ann.*, 1863, 126, 266 ; 1863, 128, 248.

⁽⁴⁾ *C. R.*, 1923, 176, 873.

⁽⁵⁾ *J. Am. Chem. Soc.*, 1933, 55, 3065.

La réaction se déroule comme suit :



Le rendement de cette méthode est de 92 o/o du thallium métallique mis en œuvre.

Un courant de gaz carbonique passe dans la solution froide de TlOH ainsi préparée ; on fait passer d'abord le gaz carbonique dans un

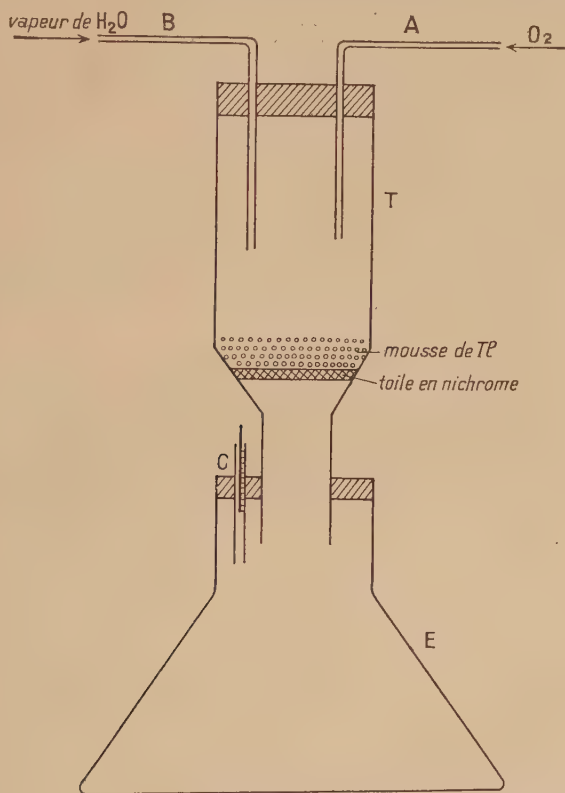


Fig. 2.

flacon laveur et dans un tube contenant du bicarbonate de potasse, afin d'éliminer toute trace d'acide chlorhydrique éventuellement entraîné. Ensuite on évapore les 2/3 de la solution dans le vide et on cristallise le reste sous une cloche en présence de P_2O_5 . Les cristaux obtenus ont la forme de longues aiguilles prismatiques blanches qui ne contiennent pas d'eau.

Creuset en argent pur. — On sait que le carbonate de thallium

monovalent se décompose en oxyde thalleux Tl_2O et CO_2 . Cet oxyde qui fond à 300° ne peut pas être chauffé dans des vases en verre ou en porcelaine, car il attaque ces matières. C'est pourquoi j'ai utilisé des vases en argent pur. J'insiste sur la pureté de l'argent, car des traces d'autres métaux, qui peuvent se trouver dans l'argent, sont susceptibles d'être attaquées par Tl_2O .

De plus l'expérience a montré que l'emploi d'une nacelle doit être évité. En effet, il y a grimpage du sel fondu et celui-ci sort de la nacelle et vient attaquer le tube en porcelaine en s'emparant d'une partie de la silice qu'elle renferme et il est presque impossible de détacher la nacelle du tube de chauffe.

Pour éviter cet inconvénient j'ai remplacé la nacelle d'argent par un creuset en argent pur ayant les caractéristiques suivantes :

longueur 100 mm., diamètre int. 10 mm. et épaisseur 1 mm.

Le creuset est suspendu au milieu du tube de chauffe par deux fils d'argent qui sont fixés latéralement au bord du creuset et attachés au rodage du tube de chauffe ainsi que la figure 1 le démontre.

CHAPITRE II

Décomposition thermique de CO_3Tl_2 . — La décomposition thermique du carbonate thalleux n'a pas fait l'objet de nombreuses recherches. Czentsnershver ⁽⁶⁾ en 1930 a étudié cette décomposition. Cet auteur s'est attaché surtout à fixer le seuil de la décomposition pour des mélanges en proportions variables de carbonate et d'oxyde. Étant donné que le seuil de la décomposition n'a qu'une importance relative et que, depuis des années, cette décomposition n'a pas été étudiée, j'ai pensé qu'il était intéressant de reprendre cette étude d'un autre point de vue et de la compléter ⁽⁷⁾.

Du point de vue de la loi des phases, le système est divariant car l'oxyde Tl_2O fond vers 300° et est miscible en toutes proportions dans le carbonate fondu.

Pour une température donnée et un appareil de volume constant le poids de carbonate décomposé (ou de Tl_2O formé) pour atteindre l'équilibre devrait être constant; par conséquent la proportion Tl_2O/CO_3Tl_2 varie avec la quantité de carbonate mis en jeu et il convient de partir toujours d'un même poids si l'on veut avoir des expériences comparables. Pour diverses raisons soixante-dix expériences ont dû être réalisées dans des conditions variées. Leurs résultats peuvent se résumer ainsi :

1° Lorsque l'on chauffe lentement et progressivement dans le vide

⁽⁶⁾ CZENTNERSHVER, *J. Chim. Phys.*, 1930, 27, 9.

⁽⁷⁾ M. RASSA, *C. R.*, 1953, 256, 1673.

du carbonate de thallium CO_3Tl_2 préalablement et soigneusement débarrassé des gaz occlus on constate un commencement de décomposition entre 230° et 240° c'est-à-dire avant la température de fusion 273° , mais le dégagement gazeux n'est sensible qu'à la jauge et le refroidissement ne provoque pour ainsi dire aucune recombinaison. Au-dessous de 273° le phénomène est sans doute réversible mais la tension de dissociation est si faible qu'il est difficile de s'en assurer. Ce n'est qu'au-dessus de la température de fusion, à partir de 300° , que le phénomène est observable au manomètre à mercure.

2° A une température constante (400° , 450° et 500° dans mes expériences) la pression n'atteint une valeur constante même qu'après plusieurs jours.

3° Lorsque l'on laisse refroidir le système très lentement, par exemple par paliers successifs d'une heure, distants de 10° , la pression baisse d'abord rapidement, mais en restant toujours supérieure à celle obtenue à la montée et au-dessous de 300° l'adsorption de l'anhydride carbonique n'est presque plus perceptible par lecture du manomètre.

4° Si après avoir éliminé l'excès de CO_2 en faisant le vide dans l'appareil on recommence à chauffer dans les mêmes conditions que la première fois le produit restant qui est un mélange de carbonate et d'oxyde thalleux, on obtient des pressions inférieures à celle que l'on pouvait prévoir. La réabsorption au refroidissement est incomplète; et après retour au vide une troisième série d'expériences réalisées sur un produit dans lequel le rapport $\text{Tl}_2\text{O}/\text{CO}_3\text{Tl}_2$ a encore augmenté donne des pressions inférieures, pour chaque température, à celle de la deuxième série d'expériences. Les tableaux I, II et III donnent les résultats des mesures, et les courbes de la figure 3 montrent clairement l'évolution du phénomène.

TABLEAU I

Résultats de la première série de chauffage du CO_3Tl_2 .

$t^\circ \text{C.}$	100	200	230	250	300	350	400	406	406 après 24 h.
$\text{T}^\circ \text{K.}$	373	473	503	523	573	623	673	679	679
P mm./Hg.	0	0	0,128	0,384	3,2	10,24	30,72	37,12	51,84

TABLEAU II

Résultats de la deuxième série de chauffage du CO_3Ti_2 .

$t^\circ \text{C}$	100	200	250	280	300	350	400
$T^\circ \text{K}$	373	473	523	553	573	623	673
P mm./Hg. . .	0	0	0,3	0,64	1,28	3,84	19,84

TABLEAU III

Résultats de la troisième série de chauffage du CO_3Ti_2 .

$t^\circ \text{C}$	100	200	300	350	375	400
$T^\circ \text{K}$	373	473	573	623	648	673
P mm./Hg. . .	0	0	0	1,92	4,8	12,16

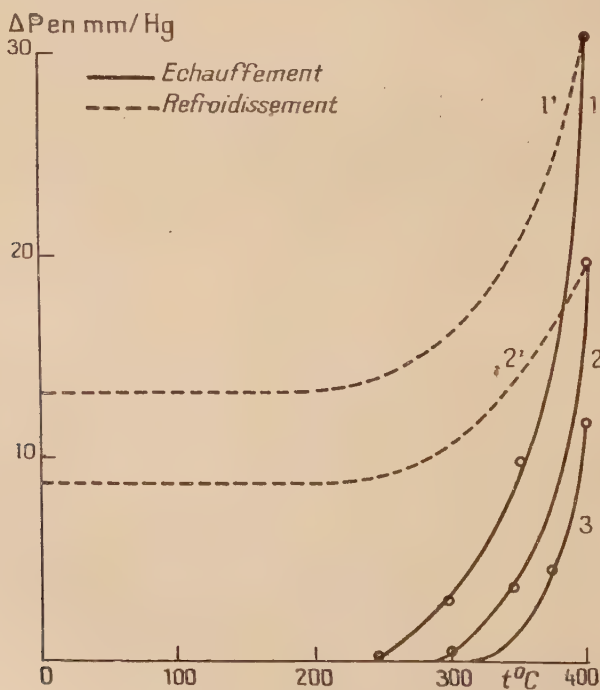


Fig. 3.

CHAPITRE III

INFLUENCE DU GAZ CARBONIQUE
SUR LA DÉCOMPOSITION THERMIQUE
DU CARBONATE DE THALLIUM MONOVALENT

L'influence des gaz inertes en général et du gaz carbonique en particulier sur la décomposition des carbonates a fait l'objet de nombreuses études depuis longtemps.

Czentnershver et Andrussow⁽⁸⁾ ont déterminé le seuil de la décomposition du carbonate de cadmium sous des pressions déterminées de CO_2 . Le premier a, d'ailleurs, étudié ce phénomène pour le cas du carbonate de thallium et a mesuré le commencement de la décomposition sous la pression de CO_2 donnée. Ces auteurs admettent qu'ils ont ainsi mesuré des tensions de dissociation des carbonates.

Hackspill, Caillat et Cheutin⁽⁹⁾ ont étudié la dissociation de CO_3Ca sous des pressions déterminées de gaz carbonique et d'autres gaz comme l'hélium, l'argon, l'azote et l'oxygène.

Bien que j'aie étudié la décomposition thermique du CO_3Tl_2 dans le vide, dont les résultats et les courbes viennent d'être données, j'ai pensé qu'il serait intéressant de reprendre cette étude afin de fixer le seuil de la décomposition thermique de CO_3Tl_2 sous différentes pressions de CO_2 .

Principe. — Le principe de la méthode peut être résumé ainsi : lorsqu'on chauffe progressivement le carbonate de thallium en présence d'anhydride carbonique dans un appareil clos, la pression varie d'abord en fonction linéaire de la température. Au moment où le carbonate commence à se décomposer, la pression augmente plus rapidement et la courbe qu'on obtient présente un point anguleux très net. Ce point est le seuil de la décomposition qui correspond à une pression et à une température déterminées ; il est d'autant plus élevé que la pression de CO_2 est plus grande. Pour chaque pression de gaz carbonique, plusieurs expériences ont été réalisées ; leurs résultats peuvent se résumer ainsi (fig. 4) :

⁽⁸⁾ *Zeits. Physik. Chem.*, 1924, 3, 79.

⁽⁹⁾ HACKSPILL, CAILLAT et CHEUTIN, *C. R.*, 1944, 248, 838.

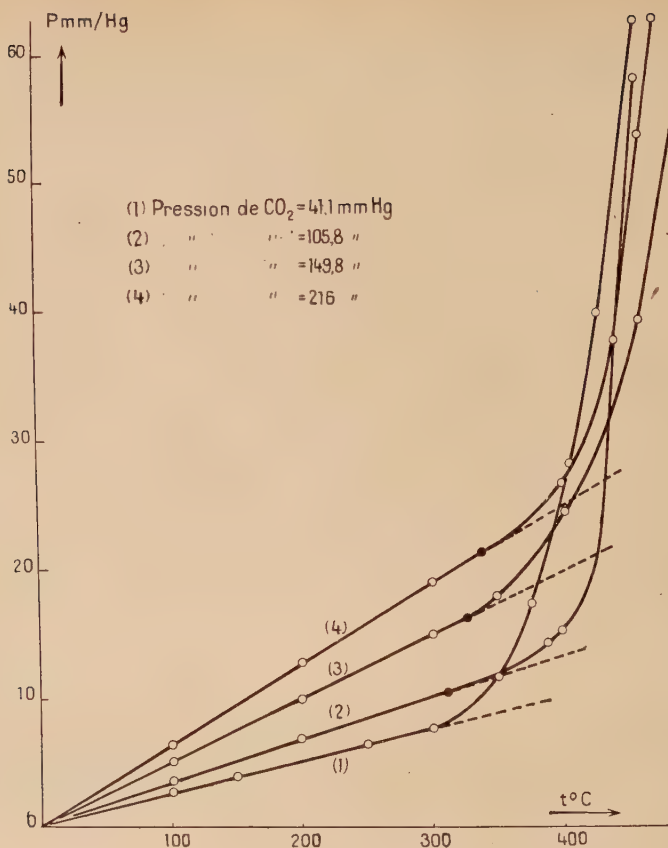


Fig. 4.

TABLEAU IV

Pression de CO_2 en mm./Hg.	41,1	105,8	149,8	216	250	300
Température trouvée ($^{\circ}\text{C}$)	300	310	325	340	345	348

Cette méthode a l'avantage d'être beaucoup plus rapide que la méthode statique, surtout aux températures peu élevées, pour lesquelles l'équilibre s'établit très lentement. Ces résultats sont difficilement comparables à ceux obtenus par la méthode statique et on constate des écarts considérables de ces deux méthodes.

TROISIÈME PARTIE

LA DÉCOMPOSITION THERMIQUE DE L'OXYDE THALLIQUE

CHAPITRE I

MÉTHODE STATIQUE

La décomposition thermique de l'oxyde thallique Tl_2O_3 a été étudiée par Lamy, Carnelley et Walker ⁽¹⁰⁾ et Rabe ⁽¹¹⁾. D'après Carnelley et Walher la décomposition de Tl_2O_3 dépend de son mode de préparation : si l'oxyde a été préparé par déshydratation de Tl_2O_3, H_2O , il perd l'oxygène au-dessous de 100° avant même de perdre de l'eau, tandis que l'oxyde marron perd l'oxygène au-dessous de 500° . Mais Rabe affirme que l'oxyde noir peut être chauffé à 500° sans changement.

La décomposition de Tl_2O_3 dans le vide, au-dessous de son point de fusion, n'ayant pas été étudiée je me suis proposé d'étudier ce problème en partant toujours d'un même poids d'oxyde dans un appareil ayant un volume constant.

Cette décomposition présente plusieurs difficultés. A température élevée l'oxyde fondu (P. F. de Tl_2O_3 720° C) attaque la plupart des matières, notamment le quartz et la porcelaine pour former des silicates ; il dissout le platine et l'argent. De plus, l'oxyde thalleux qui se forme par la dissociation de l'oxyde thallique est volatil et distille sur les parties froides de l'appareil et change la composition du résidu. Afin d'être certain de ces phénomènes plusieurs expériences ont dû être réalisées : j'ai utilisé un creuset en argent pur dans lequel l'oxyde est chauffé. L'appareil construit à cet effet est identique à celui du carbonate de thallium dont la description détaillée vient d'être donnée. L'oxyde a été préparé à partir de l'hydroxyde thallique, lequel est obtenu par oxydation de sulfate thalleux en milieu alcalin, par le ferricyanure de potassium.

Les mesures successives m'ont conduit aux résultats suivants :

Lorsqu'on chauffe progressivement dans le vide de l'oxyde thallique Tl_2O_3 on constate un commencement de décomposition à 400° ,

⁽¹⁰⁾ *J. Chem. Soc.*, 1888, 53.

⁽¹¹⁾ *Z. Anorg. Chem.*, 1907, 55, 136.

c'est le seuil de la décomposition. L'augmentation de pression est assez rapide surtout à partir de 500° . La température étant maintenue à 700° C, la pression observée à l'état d'équilibre, si l'on peut dire, était de 91,4 mm./Hg pour 1/100 de molécule d'oxyde dissocié dans un volume de 500 cm^3 .

L'échauffement est maintenu à 700° , c'est-à-dire, au-dessous du

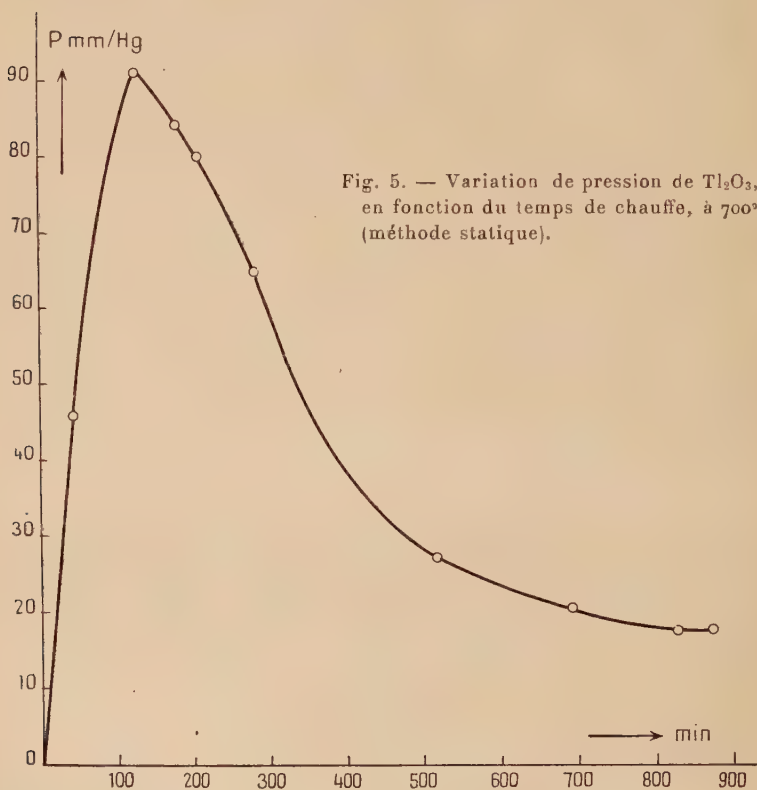


Fig. 5. — Variation de pression de Tl_2O_3 , en fonction du temps de chauffe, à 700° (méthode statique).

point de fusion de l'oxyde, pendant environ 15 heures; je me suis aperçu que la pression, étant d'abord constante quelques minutes, diminue et la réabsorption de l'oxygène s'effectue assez rapidement. Tout se passe comme si l'on refroidissait le système et que l'oxygène était réabsorbé par l'oxyde thalleux Tl_2O . Toujours est-il qu'après 15 heures la pression prend une valeur constante de 18 mm./Hg. La courbe (fig. 5) montre clairement l'évolution du phénomène.

D'après ce qui a été dit, il résulte que pour une température don-

née et un appareil de volume constant le poids de Ti_2O_3 décomposé ou d'oxyde thalleux formé devrait être constant ; mais pourtant la proportion $\text{Ti}_2\text{O}/\text{Ti}_2\text{O}_3$ varie, d'une part avec la quantité d'oxyde thallique mis en jeu (pour un certain volume) et, d'autre part, avec le Ti_2O qui se volatilise et se condense sur les parties froides du tube de chauffe ; donc la quantité de Ti_2O en présence de Ti_2O_3 pendant la dissociation n'est pas constante et l'équilibre qui s'établit est un faux équilibre. De plus, l'oxyde thalleux formé est capable d'attaquer le vernis du tube de chauffe et peut donner un silicate et de l'oxygène.

Dans tous les cas j'admets que l'équilibre atteint est un faux équilibre ; par conséquent cette méthode qu'on peut nommer méthode statique doit être écartée. Aussi des séries d'expériences, effectuées à l'aide de la thermobalance de Chevenard, m'ont permis de prouver que la décomposition thermique de cet oxyde par la méthode statique ne donne pas des résultats précis et concordants.

C'est pourquoi il est indispensable de trouver une méthode par laquelle on peut éviter les deux inconvénients : l'attaque du récipient et la volatilisation de Ti_2O .

Etant donné que l'argent est perméable aux températures à l'oxygène et qu'il n'est pas attaqué par l'oxyde thallique au-dessous de son point de fusion, on peut prendre à cet effet un récipient hermétiquement clos qui permet d'éviter les deux inconvénients cités ci-dessus. J'ai pu constater à la fin de mes travaux que la décomposition de l'oxyde de thallium et la mesure de tension de dissociation de cet oxyde à travers une paroi en argent avaient été effectuées en 1929 par Duncan ⁽¹²⁾. La similitude des résultats auxquels nous avons tous deux abouti dans deux domaines de températures différentes, Duncan ayant travaillé au-dessus du point de fusion de l'oxyde, alors que mes essais ont porté dans un domaine de température inférieure, confirme s'il en était besoin, que la décomposition de l'oxyde thallique se fait bien suivant la réaction :



Ces résultats sont d'autant plus probants que mes travaux n'ont été influencés en rien par ceux de Duncan.

CHAPITRE II

LA PERMÉABILITÉ DE L'ARGENT POUR L'OXYGÈNE

HISTORIQUE. — En 1884, L. Troost ⁽¹³⁾ a étudié la perméabilité de l'argent pour l'oxygène. Il prit un tube en argent pur ayant 1 cm. de diamètre intérieur et 1 mm. d'épaisseur ; il faisait passer un courant

⁽¹²⁾ DUNCAN, *J. Am. Chem. Soc.*, 1929, 51, 2697.

⁽¹³⁾ TROOST, *G. R.*, 1884, 98, 1427

lent d'oxygène sur la surface extérieure du tube d'argent pendant que le vide était maintenu à l'intérieur du tube. En 1904 Richardson (¹⁴), étudiant la perméabilité des métaux pour les gaz, a obtenu la formule suivante pour la vitesse de diffusion :

$$X = C/dP^{1/2}T^{1/2}e^{-Q/4T}.$$

X, vitesse de la diffusion,

C, constant,

d, épaisseur de la paroi diffusante,

P, pression de gaz,

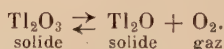
T, température absolue,

Q, la chaleur de dissociation de gaz dans le métal.

Johnson et Larose (¹⁵) en reprenant cette étude ont montré que l'équation de Richardson représente, dans la limite des erreurs expérimentales, la diffusion des gaz à travers des métaux et qu'il existe pour l'oxygène une concordance entre la racine carrée de pression et la vitesse de diffusion, ainsi ils proposent la formule suivante :

$$X(\text{cm}^3 \text{ par m}^2 \text{ par heure}) = 1,71/10^{43} \cdot P_{\text{mm.}/\text{Hg}}/d \cdot T^{1/2},$$

J'ai pensé qu'il est intéressant d'appliquer cette méthode pour étudier la dissociation de l'oxyde thallique. En effet, l'argent étant perméable à l'oxygène, on pouvait espérer qu'il serait imperméable à une grosse molécule telle que Ti_2O_3 . C'est bien ce que l'expérience a confirmé. J'ai ainsi mesuré les tensions de dissociation suivantes pour :



Les tensions de dissociation de l'oxyde thallique sont mesurées au-dessous du point de fusion de Ti_2O_3 .

Diffusion de l'oxygène à travers l'argent. — Afin de me faire une idée précise de la vitesse de diffusion de l'oxygène à travers la paroi d'argent, j'ai construit l'appareil représenté sur la figure 6. Le tube d'argent (A) est placé dans un tube de porcelaine B ayant deux rodages à ses extrémités (les caractéristiques du tube d'Ag sont déjà données). L'intérieur du tube d'argent ne peut pas communiquer directement avec l'intérieur du tube en porcelaine B grâce à un joint de picéine étanche. Le robinet R permet d'introduire l'oxygène dans le tube A. Le robinet (1) fait communiquer l'intérieur du tube d'argent au manomètre et ainsi on peut mesurer la pression de l'oxygène introduite dans le tube et enfin le robinet (2) relie l'extérieur du

(¹⁴) *Phil. Mag.*, 1904, 7, 266; *ibid.*, 1904, 8, 1.

(¹⁵) *J. A. C. S.*, 1924, 46, 1377; *ibid.*, 1927, 49, 313.

tube A au manomètre. On prépare de l'oxygène par la décomposition thermique de permanganate de potasse ; on fait passer le gaz à travers des colonnes dans l'ordre suivant : potasse fondue et P_2O_5 . Ainsi on obtient l'oxygène pur exempt de CO_2 et de traces d'eau. Par l'autre extrémité du tube B pénètre un thermo-couple, tel qu'il est représenté sur la figure, afin de mesurer la température le plus exactement possible.

On fait le vide dans l'ensemble de l'appareil, dès que le vide le plus parfait est réalisé, on ferme le robinet (2) en laissant ouvert le robinet (1), ensuite on introduit de l'oxygène par le robinet R et on mesure sa pression par le manomètre soudé à l'ajutage du tube (1). Ainsi le tube d'argent A contient une quantité d'oxygène dont la

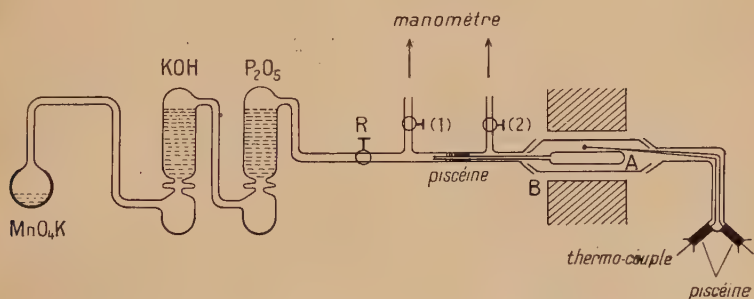


Fig. 6.

pression est connue et mesurée. On ferme le robinet (1) et on refait le vide ; si le tube d'argent est étanche, en ouvrant le robinet (2) on ne doit avoir aucun changement de pression. Bien entendu pendant la durée de l'expérience le robinet (2) reste ouvert et les robinets R et (1) sont fermés.

Voici les résultats des mesures :

Première expérience.

Température de la paroi d'argent : $500^{\circ} C$.

Pression de l'oxygène introduit à l'intérieur du tube 20 mm./Hg.

Après 24 heures l'augmentation de pression = 6 mm./Hg.

» 30 » » » = 8 »

» 48 » » » = 9 »

Après 48 heures en faisant communiquer l'intérieur du tube d'argent avec l'extérieur de celui-ci c'est-à-dire en ouvrant le robinet (1) la pression ne change pas et l'équilibre est donc établi.

Deuxième expérience.

Température de la paroi d'argent : 515°C .

Pression de l'oxygène : 250 mm./Hg.

Après 20 heures l'augmentation de pression = 16 mm./Hg.

» 24	»	»	»	= 18	»
» 30	»	»	»	= 25	»
» 48	»	»	»	= 25	»

équilibre.

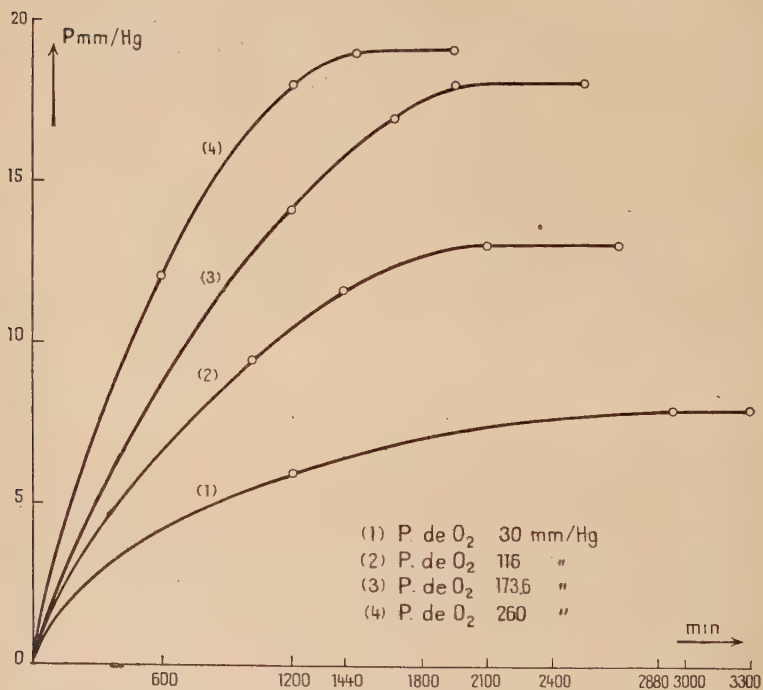


Fig. 7. — Vitesse de diffusion de l'oxygène à travers la paroi d'argent.

Troisième expérience.

Température de la paroi : 515°C .

Pression de l'oxygène : 116 mm./Hg.

Après 17 heures l'augmentation de pression = 9,5 mm./Hg.

» 24	»	»	»	= 11	»
» 40	»	»	»	= 13	»
» 45	»	»	»	= 13	»

équilibre.

Quatrième expérience.

Température de la paroi : 515° C.

Pression de l'oxygène : 173,6 mm./Hg.

Après 6 heures l'augmentation de pression = 1,35 mm./Hg.

» 20	»	»	»	= 14	»
» 28	»	»	»	= 16,8	»
» 45	»	»	»	= 19,5	»
» 50	»	»	»	= 19,5	» équilibre.

Dans tous les cas l'équilibre s'établit et il est atteint avec une précision suffisante en moins de trois jours. Les courbes de la figure 7 démontrent clairement les phénomènes.

CHAPITRE III

MÉTHODE DU TUBE D'ARGENT

PRINCIPE. — Cette méthode, pour la mesure de la tension de dissociation de Tl_2O_3 , consiste à enfermer l'oxyde thallique dans un tube en argent purétanche possédant une paroi mince.

Lorsqu'on chauffe le tube d'argent contenant Tl_2O_3 , l'oxygène le traverse jusqu'à ce que sa pression soit la même à l'intérieur et à l'extérieur du tube. Les vapeurs de l'oxyde thalleux Tl_2O au contraire sont retenues à l'intérieur du tube et par conséquent les inconvénients provenant de leur volatilisation et de leur condensation sur les parties froides de l'appareil sont évités.

Construction et caractéristiques du tube d'argent. — La construction du tube d'argent ayant une paroi mince (l'épaisseur des tubes, dans mes expériences, était de 0,3 mm.) demande des soins particuliers. Il est à noter que les expériences effectuées par les tubes d'argent ayant l'épaisseur de 0,1 mm. et 0,2 mm. n'ont pas abouti, car ceux-ci se sont avérés trop minces pour supporter la différence de pressions. Les caractéristiques du tube d'argent utilisé sont les suivantes :

longueur 180 mm., diamètre intérieur 13 mm., épaisseur 0,3 mm.

Fermeture du tube. — La fermeture de ce genre de tube présente quelques difficultés, car si on fond la partie supérieure du tube pour le boucher, sans prendre des précautions nécessaires, on risque, à cause de la faible épaisseur de la paroi, de voir une partie considérable de la longueur fondre aussi. C'est pourquoi je me suis servi d'un petit tube plus épais qui est soudé sur le premier (tube d'épaisseur 0,3 mm.). Les caractéristiques de ce petit tube sont les suivantes :

longueur 40 mm., diamètre int. 5 mm., épaisseur 0,5 mm.

Le tube ainsi construit est chauffé au rouge dans le vide, en pompant, pour éliminer le plus possible d'impuretés (gaz occlus). Ensuite on y introduit l'oxyde Tl_2O_3 et l'oxygène pur afin de chasser les gaz, notamment l'azote. Dès que la quantité suffisante de l'oxygène est introduite pour éliminer l'azote, on arrête l'arrivée de l'oxygène, en même temps on écrase un point de la partie supérieure du tube à l'aide d'une pince et enfin on fond le métal à l'endroit écrasé, le reste du tube étant plongé dans de l'eau froide. La soudure ainsi réalisée est parfaitement étanche, et résiste aux variations de températures les plus brutales.

Mesures et résultats. — Les mesures sont peu nombreuses; chaque équilibre a été obtenu dans les deux sens, ce qui exige au moins trois jours. L'ensemble des résultats peut se résumer ainsi :

TABLEAU V

$t = 400^{\circ} \text{C.}$	$t = 450^{\circ} \text{C.}$
Après 5 h. $P = 6,5 \text{ mm./Hg}$ » 15 h. $P = 7$ » » 24 h. $P = 7,2$ » équilibre	Après 15 h. $P = 7,8 \text{ mm./Hg}$ » 20 h. $P = 8,2$ » » 24 h. $P = 8,2$ » équilibre
$t = 500^{\circ} \text{C.}$	$t = 600^{\circ} \text{C.}$
Après 10 h. $P = 9,2 \text{ mm./Hg}$ » 14 h. $P = 9,6$ » » 26 h. $P = 9,8$ » » 36 h. $P = 9,8$ » équilibre	Après 2 h. $P = 16,7 \text{ mm./Hg.}$ » 6 h. $P = 20,7$ » » 10 h. $P = 21,5$ » » 15 h. $P = 21,5$ » équilibre
$t = 650^{\circ} \text{C.}$	
Après 3 h. $P = 22,8 \text{ mm./Hg}$ » 6 h. $P = 31,2$ » » 10 h. $P = 37,7$ » » 15 h. $P = 37,7$ » équilibre	

Lorsqu'on chauffe jusqu'à 350° l'augmentation de pression, au commencement, est assez rapide. En effet l'oxygène introduit dans le tube commence à diffuser. On maintient la température à 350° jusqu'à ce que la pression devienne constante et que l'équilibre soit atteint. On fait le vide en maintenant la température à 350° pendant plusieurs

heures. On arrête le pompage; si la pression reste constante à 0 on est sûr que tout l'oxygène qui a été introduit a diffusé. On chauffe alors jusqu'à 400°, 450°, 500°, 550°, 600° et 650° C. On constate que l'équilibre s'établit de plus en plus vite au fur et à mesure que la température s'élève.

Dans les expériences effectuées, j'ai opéré sur une forte quantité de Tl_2O_3 (1/50 de molécule) afin que le rapport Tl_2O/Tl_2O_3 soit faible. Voici les résultats de différentes mesures avec leur temps de chauffage (Tableau V).

Refroidissement. — Si on refroidit le système très lentement par paliers distants de 50°, on obtient les résultats suivants :

De 650° à 600° la réabsorption est presque complète et j'ai obtenu la même pression qu'à la montée; l'équilibre s'établit après 24 heures.

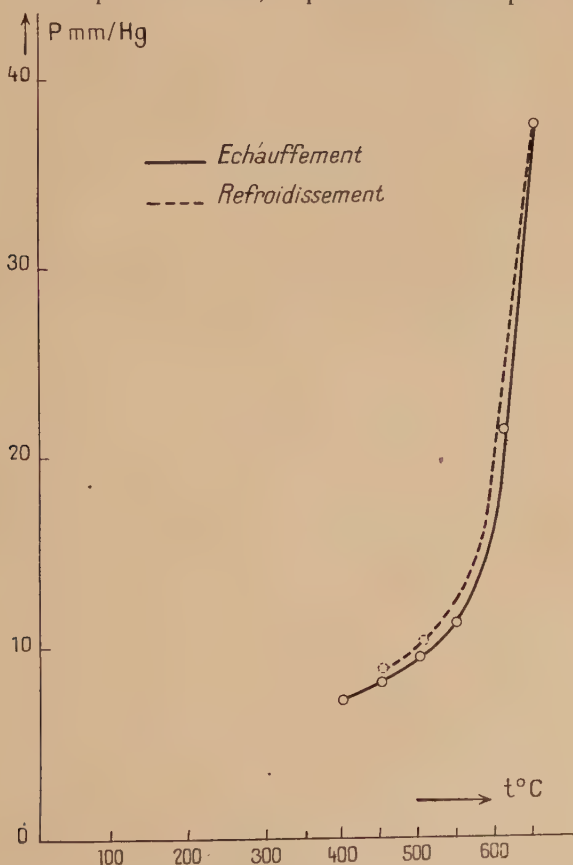


Fig. 8. — Décomposition thermique de l'oxyde thallique par la méthode du tube d'argent.

De 600° à 550° la différence de deux pressions, échauffement et refroidissement, est de 0,8 mm./Hg; dans ce cas la réalisation de l'équilibre est assez longue (36 heures).

De 550° à 500° après 48 heures l'équilibre s'établit et la pression obtenue est inférieure de 1 mm./Hg à celle de la montée.

Dans tous les cas l'équilibre est atteint et l'on peut dire que la réabsorption de l'oxygène est complète (fig. 8).

Erreurs sur la pression. — Les pressions sont mesurées à 1/20 de millimètre près à l'aide d'un cathétomètre, et si l'on admet que l'erreur commise pour chaque mesure soit 0,2 mm., on commet une erreur de 0,5 o/o pour une augmentation de pression de 30 mm./Hg.

Erreurs sur la température. — Elles se réduisent aux erreurs de lecture sur le millivoltmètre qui sont de $\pm 0^{\circ}5$ et à celles provenant du manque de fidélité du millivoltmètre, soit encore $\pm 0^{\circ}5$.

Etant donné que le produit était placé directement au-dessus du thermo-couple, on peut admettre que la température montrée par les couples était, à une très faible erreur près, celle du produit. La longueur du four étant 40 cm., on pouvait espérer, comme l'expérience l'a confirmé, que la température soit homogène sur la longueur du tube d'argent (22 cm.).

Résultats des mesures. — Je donnerai ici (tableau VI) les résultats de la dernière série de mesures pour lesquelles les causes d'erreurs ont été évitées et le réglage ainsi que la mesure des températures correctement assurés.

TABLEAU VI

t° C	T° K	10 ³ . 1/T	P mm./Hg	log P	K _p . atm.
400	673	1,486	7,2	0,85733	0,00947
450	723	1,383	8,2	0,91381	0,01079
500	773	1,294	9,8	0,99.23	0,01289
600	873	1,145	21,5	1,33244	0,0283
650	923	1,083	37,7	1,57634	0,0496

Une dernière série d'expériences est effectuée au voisinage du point de fusion de l'oxyde thallique à 685°C . Le résultat était prévisible, en effet étant donné que le point de fusion de l'oxyde 715° , il est possible que l'augmentation de la quantité de Tl_2O ait abaissé le point de fusion de mélange qui étant fondu a attaqué le tube d'argent et a coulé sur le tube de chauffe. Il est à noter que même avant d'ouvrir l'appareil on constatait un phénomène surprenant : la pression est montée très rapidement, ensuite le refroidissement par palier n'a pas provoqué la réabsorption de l'oxygène. En conséquence la dissociation de Tl_2O_3 au-dessus de son point de fusion n'est réalisable qu'en évitant le contact entre l'oxyde et la paroi d'argent.

Représentation mathématique des résultats. — Les points représentatifs des résultats se placent, avec les coordonnées utilisées, sur une ligne qui peut être assimilée à une droite avec une erreur inférieure aux erreurs de mesure. Le calcul donne l'équation suivante pour la droite (fig. 9).

$$\log. P = -1,496 \cdot 10^3/T + 3,0487$$

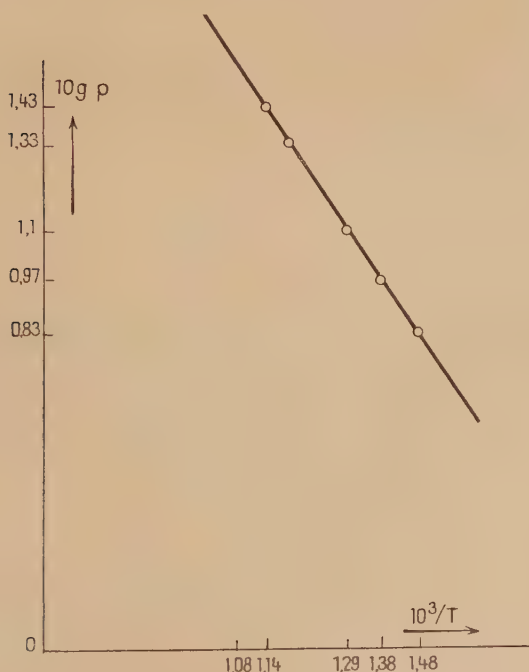


Fig. 9. — Tension de dissociation de l'oxyde thallique.

Chaleur de réaction. — La chaleur dégagée dans la réaction s'effectuant à la pression constante, à la température absolue T , est liée à la tension de dissociation de l'oxyde thallique par la relation de Van't Hoff :

$$dLp = Q_p/RT^2 \cdot dT.$$

Q_p = chaleur dégagée.

En remplaçant les logarithmes népériens par les logarithmes vulgaires on a :

$$d \log . p = 1/L_{10} \cdot Q_p/RT^2 dT,$$

on peut écrire :

$$d \log . p = - 1/L_{10} \cdot Q_p/R \cdot d(1/T).$$

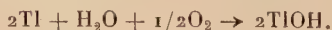
Mise sous cette forme, la relation de Van't Hoff montre que les pentes des courbes représentant les résultats expérimentaux dans le diagramme $1/T, \log . P$, sont en chaque point proportionnelles à Q_p . Comme la courbe expérimentale de la tension de dissociation de l'oxyde thallique est assimilable à une droite, donc Q_p est constant dans l'intervalle des mesures et se déduit directement de la pente de cette droite. Le calcul donne le chiffre suivant pour Q_p :

$$Q_p = 69\ 000 \text{ cal.}$$

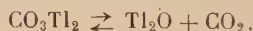
RÉSUMÉ ET CONCLUSION

Mon travail peut se résumer ainsi :

I. — OBTENTION DE $TlOH$. — Parmi les nombreuses méthodes d'obtention de $TlOH$, j'ai plus particulièrement étudié celle qui consiste à oxyder le Tl en présence d'eau. Le rendement de cette méthode est de 92 o/o calculé sur la base de thallium métallique. J'estime que cette méthode, grâce à un appareillage fort simple et une suite d'opérations peu compliquées, peut être considérée comme une méthode précise et satisfaisante. La réaction se déroule comme suit :



II. — DÉCOMPOSITION THERMIQUE DU CARBONATE DE THALLIUM MONOVALENT. — L'appareil construit à cet effet permet de chauffer le sel dans le vide à des températures fixes et d'enregistrer photographiquement les pressions de gaz carbonique successivement obtenues :



Les conclusions de soixante-dix expériences peuvent se résumer ainsi :

a) Lorsqu'on chauffe lentement et progressivement dans le vide du carbonate de thallium préalablement et soigneusement débarrassé des gaz occlus on constate un commencement de décomposition entre 230° et 240° C. Mais le dégagement gazeux n'est sensible qu'à la jauge et le refroidissement ne provoque pour ainsi dire aucune recombinaison. Ce n'est qu'au-dessus de la température de fusion, à partir de 300° , que le phénomène est observable au manomètre à mercure.

b) Lorsqu'on laisse refroidir le système lentement, par paliers successifs d'une heure distants de 10° , la pression baisse rapidement, mais en restant toujours supérieure à celle obtenue à la montée et au-dessous de 300° l'absorption de CO_2 n'est presque plus perceptible par lecture au manomètre.

c) Si après avoir fait le vide dans l'appareil on recommence à chauffer dans les mêmes conditions que la première fois le produit restant qui est un mélange de carbonate et d'oxyde thalleux, on obtient des pressions inférieures à celles que l'on pouvait prévoir et la réabsorption au refroidissement est incomplète. Après retour au vide une troisième série d'expériences réalisées sur un produit dans lequel le rapport $\text{Tl}_2\text{O}/\text{CO}_3\text{Tl}_2$ a encore augmenté donne des pressions inférieures, pour chaque température, à celle de la deuxième série d'expériences et le seuil de la décomposition s'élève encore. On peut en conclure, étant donné que l'oxyde thalleux formé est soluble dans le carbonate fondu, que la température de dissociation semble fixée par la concentration du Tl_2O dans la phase liquide; au fur et à mesure que la concentration de l'oxyde thalleux augmente la température du commencement de dissociation s'élève.

III. — INFLUENCE DE CO_2 SUR LA DÉCOMPOSITION DU CO_3Tl_2 . — L'influence de CO_2 sur la décomposition thermique du carbonate thalleux est également étudiée.

Lorsqu'on chauffe le carbonate thalleux en présence de CO_2 dans un appareil clos, la pression varie d'abord en fonction linéaire de la température, au moment où le carbonate commence à se décomposer, la pression augmente plus rapidement et la courbe obtenue présente un point anguleux très net. Ce point est le seuil de la décomposition qui correspond à une pression et à une température déterminées; il est d'autant plus élevé que la pression de CO_2 est plus grande. Par cette méthode, le seuil de décomposition de CO_3Tl_2 , sous les différentes pressions de CO_2 , a été déterminé; les résultats obtenus sont difficilement comparables à ceux de la méthode statique et on constate des écarts de ces deux méthodes.

IV. — DÉCOMPOSITION THERMIQUE DE L'OXYDE THALLIQUE. — a) La décomposition de l'oxyde thallique par la méthode statique est étudiée. En résumé, Tl_2O_3 commence à se décomposer vers 400° en donnant du O_2 et Tl_2O :

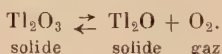


d'autre part, l'oxyde thalleux peut fixer une molécule O_2 . Il semble donc que la réaction soit réversible, mais les choses se compliquent du fait de la volatilité de l'oxyde thalleux. Si l'on opère initialement dans le vide Tl_2O vient se déposer dans la partie froide de l'appareil où il se recombine à l'oxygène qui a été mis en liberté dans la partie plus chaude. Donc, la proportion Tl_2O/Tl_2O_3 varie d'une part avec la quantité d'oxyde thallique mise en jeu (pour un certain volume) et d'autre part avec le Tl_2O qui se volatilise et se condense sur les parties froides du tube de chauffe; par conséquent la quantité de Tl_2O en présence de Tl_2O_3 pendant la dissociation n'est pas constante et l'équilibre ne s'établit pas.

Donc la dissociation de l'oxyde thallique par la méthode statique ne donne pas des résultats précis et concordants et doit être écartée.

b) Pour éviter cet inconvénient j'ai opéré dans un tube en argent pur à paroi mince (0,3 mm) hermétiquement clos par soudure après introduction de l'oxyde thallique Tl_2O_3 .

Ayant étudié la perméabilité de l'argent pour l'oxygène on pouvait espérer qu'il serait imperméable à une grosse molécule telle que Tl_2O . C'est bien ce que l'expérience a confirmé :



J'ai ainsi pu mesurer les tensions de dissociation de l'oxyde thallique, que l'on n'avait pas mesurées, au-dessous de son point de fusion, à des températures de 400° , 450° , 500° , 550° , 600° et 650° C. L'équilibre s'établit de plus en plus vite au fur et à mesure que la température s'élève et chaque équilibre a été obtenu dans les deux sens. Il est évident que les pressions de l'oxygène dépendent non seulement de la température mais aussi du rapport de Tl_2O/Tl_2O_3 ; dans les mesures effectuées j'ai opéré sur une forte quantité de Tl_2O_3 afin que le rapport de Tl_2O/Tl_2O_3 soit faible.

Les points représentatifs des résultats se placent, avec les coordonnées utilisées, sur une ligne qui peut être assimilée à une droite avec une erreur inférieure aux erreurs des mesures; le calcul donne l'équation suivante :

$$\log .p = - 1,496/T.10^3 + 3,0487.$$

Comme la courbe expérimentale de la tension de dissociation de l'oxyde thallique est assimilable à une droite, la chaleur de réaction Q_p est constante dans l'intervalle de mesures et se déduit directement de la pente de cette droite. Le calcul donne le chiffre suivant : $Q_p = 69\ 000\ \text{cal.}$

*(Travail effectué au Laboratoire
de M. le Professeur HACKSPILL, à la Sorbonne, Paris).*

Le Gérant : G. MASSON.

DÉPÔT LÉGAL : 1953, 4^e TRIMESTRE, N° D'ORDRE 1674, MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS, PARIS
BARNÉOUD FRÈRES ET C^{ie}, IMPRIMEURS (31.0566). LAVAL, N° 2817. — 10-1953.

RÉDUCTIONS ÉLECTROLYTIQUES EN PHASE AQUEUSE DE MATIÈRES SOLIDES MINÉRALES INSOLUBLES (*)

Par ANDRÉ SANCELME

INTRODUCTION

Aperçu historique.

Si les réductions électrolytiques en phase homogène ou hétérogène ont fait l'objet de nombreuses recherches très poussées en chimie organique, peu d'auteurs modernes semblent s'être préoccupés des réductions électrolytiques de matières solides minérales insolubles en phase aqueuse.

De telles réductions ont cependant été signalées depuis fort longtemps puisque, dès 1806, Brugnatelli en cite des exemples (1). Il est d'ailleurs curieux de constater que ce problème attira l'attention des tout premiers électrochimistes (2) (3) (4) (5) (6), mais la plupart d'entre eux se contentèrent de signaler le phénomène. Les réductions étudiées portaient principalement sur des substances naturelles (oxydes, sulfures, silicates...).

Quelques publications isolées sont à signaler au début de ce siècle, mais elles ont une portée restreinte car elles s'attachent à résoudre des problèmes particuliers sans donner d'explication générale du phénomène. Il faut cependant citer quelques applications pratiques telles que la réduction directe de la galène en plomb métallique (7) et l'élimination du soufre des cendres de pyrites par réduction électrolytique (8).

Ce n'est qu'entre 1925 et 1928 que Fischbeck et ses collaborateurs entreprirent des recherches systématiques sur ce sujet (9) (10) (11). Non seulement ils étudièrent la réduction de nombreux corps : oxydes, sulfures et quelques sels, mais ils s'appliquèrent à formuler une loi sur le rendement de telles réductions.

(*) Thèse soutenue pour le titre d'Ingénieur-Docteur le 5 décembre 1952 devant la Faculté des Sciences de l'Université de Paris.

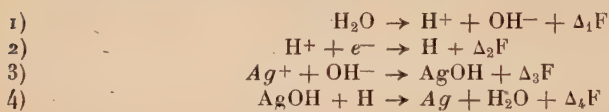
Enfin, dans les quinze dernières années, à la suite des travaux exécutés par M. Jolibois et ses élèves au Laboratoire de Chimie de l'Ecole des Mines de Paris, le problème apparut sous un angle nouveau.

Principes généraux.

M. Jolibois, au cours de ses recherches, a été amené à admettre en effet que, dans la marche d'une électrolyse, la phase primaire du dépôt d'un métal est, en raison de la solvation des ions par l'eau, la formation de l'oxyde ou hydroxyde de ce métal (12). En conséquence, pour obtenir un dépôt métallique, cette forme oxydée devra être ultérieurement réduite par l'hydrogène cathodique, qui sous son état atomique est très réactif.

Le dépôt d'un métal apparait donc comme une opération complexe où le premier stade est la formation du composé oxydé correspondant au degré de valence de son ion et où le second stade est une véritable réduction électrolytique.

Dans le cas de l'électrolyse d'un sel soluble d'argent, par exemple, les réactions à la cathode seraient les suivantes :



La somme de ces équations de réaction donne la réaction classique :



Toutes les réactions intermédiaires ont été étudiées au cours de nombreuses expériences exécutées à l'Ecole des Mines ; voici les principales :

— Electrolyse par étincelle (13) (14) (15), où l'ion métallique qui échappe à l'action de l'hydrogène dégagé à la cathode, est précipité sous forme d'oxyde.

— Formation d'oxydes à la cathode au cours d'une électrolyse (16) (17) (18).

— Préparation d'oxydes purs par électrolyse (19) (20) grâce à l'emploi d'électrodes plongeant dans l'eau distillée.

— Electrolyse de complexes où le métal complexé se dépose à volonté à la cathode ou précipite dans le compartiment anodique (21).

Les auteurs qui ne veulent pas reconnaître le pouvoir réducteur de l'hydrogène cathodique sous sa forme atomique ont vu leurs objections infirmées par des expériences très significatives. Citons

par exemple Bagotsky et Jofa (22) qui voulurent montrer que l'anhydride tungstique ne pouvait se réduire qu'au contact direct de la cathode par transport d'électrons, alors que M. Nicol a réussi à réduire ce corps, ainsi que de nombreux autres, sous la simple action d'un jet d'hydrogène électrolytique (23).

— Mentionnons enfin des expériences de M. Jolibois au cours desquelles des sels et des oxydes ont été réduits à travers une couche de papier filtre (24), et celles de Glazunov (25) qui a pu obtenir un dépôt métallique sur une tige de verre isolée placée au voisinage de la cathode.

OBJET DE CETTE ÉTUDE

Dans nos recherches, nous chercherons à montrer dans quelles conditions des oxydes métalliques — produits intermédiaires dans une électrolyse — peuvent être réduits par l'hydrogène cathodique à la température ordinaire, et nous étendrons les recherches à la réduction de quelques sels insolubles.

Parmi les corps sur lesquels auraient pu porter nos recherches, nous avons dû faire un choix, et nous étudierons la réduction de quelques oxydes ou sels, soit comme exemple de réduction-type, soit à cause de leur importance pratique. Parallèlement à l'étude de ces réductions, nous étudierons la structure des métaux réduits par l'examen de leurs spectres de rayons X.

Enfin, dans une dernière partie, nous donnerons quelques applications pratiques de telles réductions électrolytiques.

CHAPITRE PREMIER

APPAREILLAGE. PRINCIPE DES MESURES

1) **Appareillage.** — L'appareillage que nous avons utilisé est relativement simple : il se compose essentiellement :

A) d'une source de courant continu, constituée par un redresseur à valve pouvant fournir 4 ampères sous 30 volts ;

B) d'une cellule à électrolyse où nous pourrions étudier les phénomènes de réduction.

Le dispositif doit permettre d'assurer un contact entre le corps à réduire et l'hydrogène cathodique, nous avons utilisé trois montages principaux.

a) *Compartiment cathodique séparé et cathode tournante.* — Le compartiment cathodique est séparé de l'anode par un tube en perce-

laine poreuse. L'oxyde ou le sel à réduire, placé dans ce compartiment, est mis en suspension dans l'électrolyte par la rotation d'une cathode en fils de platine.

Quand une particule du corps à étudier se trouve au sein de l'atmosphère d'hydrogène dégagé à la cathode, elle peut se réduire. Il est à remarquer qu'en raison de la rotation rapide de la cathode, la réduction ne s'opère pas par contact direct avec cette dernière, mais se rapproche plutôt de la réduction par jet d'hydrogène cathodique qu'avait pratiquée M. Nicol (23).

Cette méthode ne permet cependant aucune mesure quantitative car, pour être réduite, une particule doit être mise en suspension et si elle séjourne au fond du vase poreux, à cause de sa trop grande masse par exemple, elle échappera à la réduction qui, de ce fait, ne sera pas complète.

Signalons, d'autre part, les inconvénients suivants :

— chute de tension importante à cause du vase poreux, qui oblige à maintenir une faible intensité pour éviter un échauffement du liquide,

— phénomènes d'électroosmose qui, dans certains cas, tendent à faire déborder ou vider le vase poreux.

C'est pourquoi dans la majorité des cas avons-nous utilisé le montage suivant qui non seulement permet une réduction complète, mais fournit très simplement le rendement de la réduction.

b) *Réduction sur cathode fixe avec mesure du volume d'hydrogène dégagé.* — L'appareil complet est schématisé figure 1.

Le fond du tube de gauche est une cathode en platine sur laquelle on dispose le produit à réduire dans un liquide conducteur convenable.

Cette cathode est coiffée d'une burette graduée permettant la lecture du volume d'hydrogène dégagé au cours de la réduction.

L'appareil est monté en série avec un coulomètre à eau acidulée grâce auquel nous connaissons le volume d'hydrogène dégagé, proportionnel au courant total. L'emploi d'un tube latéral mobile permet la mesure du volume sous la même pression que dans la burette à gaz.

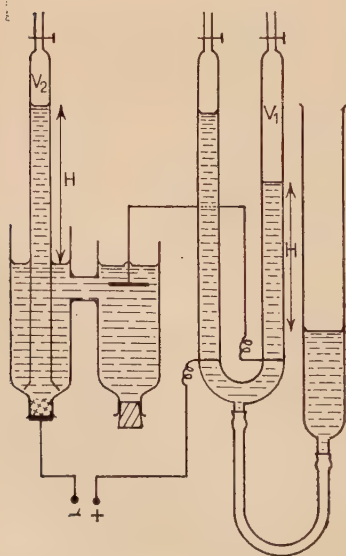


Fig. 1.

N. B. — 1) La surface de la cathode étant de $1,5 \text{ cm}^2$, chaque fois que nous mentionnerons qu'une réduction a été faite sous une intensité de 1 ampère, la densité de courant utilisé sera donc :

$$d = \frac{1}{1,5} \text{ en ampères/cm}^2.$$

2) Lorsque nous voulons étudier l'influence de la température sur une réduction, il est très facile d'immerger la cellule dans un bain de température connue, ou encore de maintenir la température du compartiment cathodique par un courant d'air chaud de débit convenable.

c) *Réduction de bâtonnets comprimés.* — Des mesures de rendement de réduction, des prélèvements de produits en cours de réduction, examinés au microscope, et éventuellement dosés, permettent de suivre la progression d'une réduction. Mais il peut être intéressant d'en examiner le déroulement à l'œil nu. Pour cela, nous agglomérons la poudre du corps à réduire avec un liant inerte et nous comprimons à la presse sous 1000 kg./cm^2 . Le courant est amené à ces bâtonnets par un fil de platine qui les traverse axialement. L'anode est simplement constituée par un anneau de platine. Grâce à ces bâtonnets, nous suivons la propagation de la réduction par des coupes perpendiculaires à leur axe. Dans certains cas, nous pourrions même mettre en évidence des auréoles concentriques de produits intermédiaires de réduction.

2) *Mesures.* — A tout dégagement d'hydrogène à la cathode, correspond une baisse de rendement dans la réduction puisque ce gaz n'a pas participé à la réaction. Dans l'appareil représenté figure 1, par simple comparaison des volumes d'hydrogène dégagés dans le coulomètre (soit V_1), et dans le compartiment cathodique (soit V_2), nous pourrions déduire le rendement de réduction (rapport de la quantité de substance réduite à la quantité totale à réduire) et le rendement faradique de réduction (rapport de la quantité d'électricité utilisée efficacement par la réduction, à la quantité de courant totale).

Si V_0 est le volume d'hydrogène théorique, donné par la loi de Faraday, nécessaire à la réduction du poids donné d'une substance ⁽¹⁾,

(1) Ainsi la réduction de 143,3 mg. de ClAg correspond à un volume de $11,2 \text{ cm}^3$ d'hydrogène ou au passage de 96,5 coulombs, ce qui permet de déterminer expérimentalement V_0 sous une pression et une température quelconques en mesurant l'hydrogène (V_0) dégagé dans ce cas par le passage de 96,5 coulombs dans l'eau acidulée.

le rendement de réduction sera, d'après sa définition :

$$R^{\text{t}} \text{ Réd.} = \frac{V_1 - V_2}{V_0}$$

et le rendement faradique :

$$R^{\text{t}} \text{ Far.} = \frac{V_1 - V_2}{V_1} = 1 - \frac{V_2}{V_1}$$

Nous considérerons une réduction comme terminée quand le rendement de réduction sera égal à 1, c'est-à-dire quand nous aurons :

$$V_1 - V_2 = V_0.$$

A partir de ce moment, les dégagements d'hydrogène doivent rester identiques dans le compartiment cathodique et dans le coulomètre.

Dans tout ce qui suivra, nous ne mentionnerons que le rendement faradique et nous tracerons les courbes $R^{\text{t}} \text{ Far.} = f(\text{coulombs dépensés})$, ce qui indique l'utilisation du courant au cours de la réduction, et l'aptitude d'un corps à se réduire. Sur ces graphiques, nous tracerons en pointillés le rendement faradique théorique de réduction. Ce rendement, égal à 1 jusqu'au passage du nombre théorique de coulombs nécessaires à la réduction, décroît ensuite suivant une loi hyperbolique en fonction du nombre de coulombs dépensés.

Notons qu'en dehors des cas-limites où le rendement de réduction est nul ou égal à 1, le rendement mesuré n'a pas une valeur absolue, et dépend essentiellement des conditions opératoires. Lorsque nous voudrions comparer le rendement de réduction de divers produits, nous nous efforcerons donc d'opérer toujours dans des conditions semblables, notamment en ce qui concerne les quantités de substances à réduire (il est en effet évident que l'utilisation de l'hydrogène sera d'autant meilleure que les quantités de corps à réduire seront plus grandes).

3) **Analyse des produits.** — Le calcul des rendements de réduction exposé ci-dessus nous fournit déjà des renseignements très précieux sur la marche d'une réduction, mais il peut être intéressant de confirmer ces résultats par analyse chimique. Cette analyse s'avère même indispensable pour caractériser — positivement ou négativement — la présence de produits intermédiaires ou pour déterminer le rendement d'une réaction lente et difficile qui nécessiterait la mesure d'un trop grand volume gazeux.

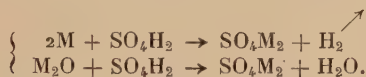
Mentionnons les principales techniques utilisées pour doser les corps réduits dans un mélange :

A) Dissolution sélective du corps non réduit et dosage classique du résidu métallique.

B) Réduction complète de l'oxyde dans l'hydrogène à haute température et absorption de l'eau formée. On peut alors soit peser l'eau formée, soit déterminer la perte de poids de la substance. Nous avons utilisé cette méthode pour vérifier la pureté du cuivre réduit.

C) Mesure du volume d'hydrogène dégagé par le métal par action d'un acide — et ramené aux pression et température normales (760 mm.-O°).

L'acide utilisé sera de préférence l'acide sulfurique dilué qui ne possède pas de tension de vapeur appréciable. Seul le métal réagira sur l'acide pour donner un dégagement d'hydrogène :



CHAPITRE II

RÉDUCTIONS

Toutes les mesures de rendement de réduction s'effectuent de façon semblable dans l'appareil décrit au chapitre précédent.

1) Réduction d'oxydes insolubles. — Nous avons choisi des oxydes insolubles pour étudier des phénomènes de réduction pure, sans que vienne se superposer un dépôt cathodique dû à un phénomène d'électrolyse classique de sel dissous. Il en sera de même, dans la mesure du possible, pour tous les corps étudiés.

Notons en passant que tous les oxydes ne sont pas également réductibles, certains ne l'étant même pratiquement pas. D'une façon générale, nous avons pu observer les faits suivants :

a) Réduction facile de tous les oxydes qui correspondent à des métaux donnant un dépôt sans dégagement d'hydrogène lors d'une électrolyse de leurs sels dissous (ex. : cuivre, argent...). Inversement, bien que cela puisse paraître paradoxal pour certains métaux — argent par exemple, dans quelques cas, l'oxydation anodique de ces métaux s'effectue avec un excellent rendement.

b) Réduction difficile, mais possible, des oxydes de métaux dont le dépôt électrolytique d'un de leurs sels dissous est accompagné d'un dégagement d'hydrogène (ex. : fer).

c) Réduction très difficile des oxydes de métaux qui ne se déposent que dans des conditions très particulières ou qui donnent des dépôts d'oxydes au cours de l'électrolyse d'un de leurs sels neutres dissous (16) (18) (ex. : nickel-aluminium...).

Ces résultats sont conformes aux théories générales sur la réduction électrolytique : la réduction d'un corps se produit d'autant mieux que la tension nécessaire à cette opération est inférieure au potentiel de décharge de l'hydrogène, avec une cathode donnée. La cathode de platine poli que nous avons utilisée par raison de commodité, n'est pas parfaite à ce point de vue car sa surtension par rapport à l'hydrogène est relativement faible.

L'amélioration du rendement de réduction de certains corps, après quelques instants de mise en marche de la réduction, peut s'expliquer par ce fait : les premières traces de métal réduit jouent le rôle de cathode, leur surtension par rapport à l'hydrogène est en général supérieure à celle du platine poli, d'où l'amélioration de rendement constatée. Ce résultat est particulièrement net dans le cas de la réduction électrolytique des composés de zinc et de plomb.

N. B. — Toutes ces réductions s'effectuent à température ordinaire (20°), température à laquelle tous les corps étudiés sont rigoureusement irréductibles par l'hydrogène moléculaire ordinaire.

A) RÉDUCTION D'OXYDE CUIVRIQUE CuO (26). — L'emploi de cet oxyde comme dépolarisant au pôle négatif de certaines piles, nous laissait prévoir que cet oxyde se réduirait facilement, c'est pourquoi nous avons commencé par l'étude de ce corps.

Cet oxyde, calciné, en grains, est pratiquement insoluble à froid dans la soude et dans l'acide sulfurique dilués ($C \leq N/2$), il en est de même pour le cuivre formé.

Nous le déposons en couche uniforme sur la cathode, l'électrolyte est par exemple SO_4H_2 $N/2$. Nous partons de 79,6 mg. de CuO pur, soit 64,6 mg. Cu^{++} (soit 2 milli équivalents de cuivre), nécessitant le passage théorique de $\frac{96\,500 \times 2}{1\,000} = 193$ coulombs pour la réduction complète.

Pour des intensités de courant que nous avons fait varier de 0,050 à 0,250 amp. (voir tableau 1 et 2), nous ne notons de dégagement d'hydrogène qu'en fin de réaction quand la presque totalité de CuO s'est réduit à l'état de cuivre métallique (courbe 1, fig. 2).

TABLEAU I

Milieu : SO_4H_2 0,5 N — $i = 0,200$ A				
Coulombs	V_1 cm ³	V_2 cm ³	V_2/V_1	$1 - V_2/V_1$ R^t Far.
15	2,1	0	0	1
45	6,2	0	0	1
60	10,3	0	0	1
105	14,5	0	0	1
150	20,8	0	0	1
180	25	0,8	0,03	0,97
210	29,5	2,7	0,09	0,91

TABLEAU II

Milieu : SO_4H_2 0,5 N — $i = 0,050$ A						
Coulombs.	15	45	75	162	177	198 201
R^t Far	1	1	1	1	0,99	0,96 0,93

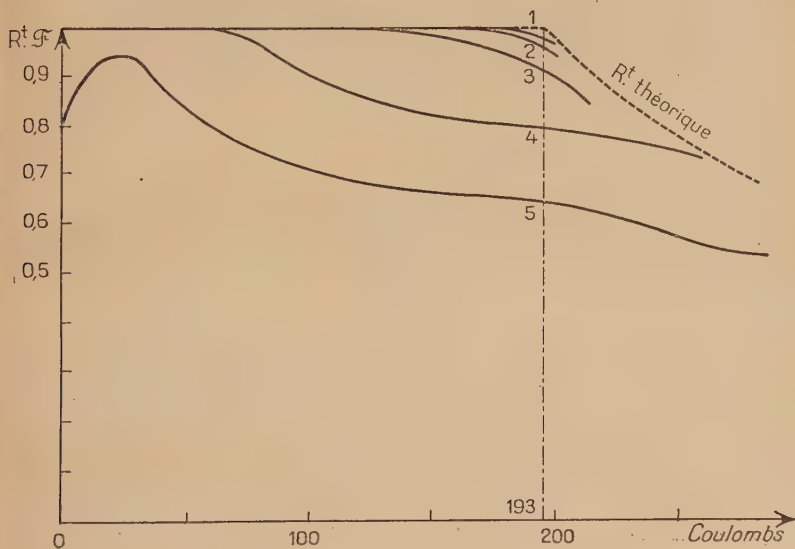


Fig. 2. — Réduction d'oxydes de cuivre.

Courbe 1 : Réduction CuO milieu SO_4H_2 0,5 N. 0,050 A à 0,250 A
 » 2 » CuO » SO_4H_2 0,1 N. 0,050 A
 » 3 » CuO » SO_4H_2 0,1 N. 0,100 A : avec agitation
 » 4 » CuO » SO_4H_2 0,1 N. 0,100 A : sans agitation
 » 5 » Cu_2O » SO_3H_2 0,1 N. 0,050 A.

L'examen au microscope des produits prélevés en cours de réduction, montre (voir fig. 3) :

- a) des grains noirs de CuO non réduits,
- b) des grains de cuivre réduits,
- c) des grains de cuivre à demi réduits.

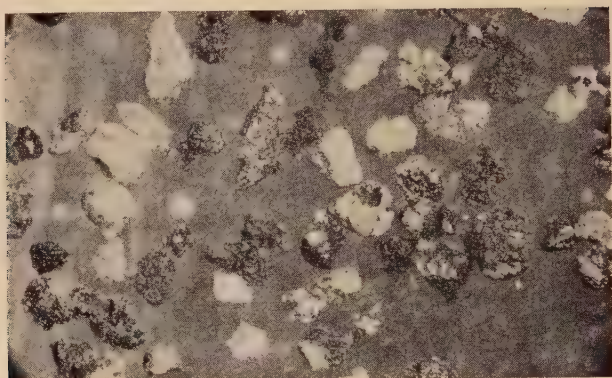


Fig. 3. — Photographie de grains de CuO en cours de réduction ($\times 60$).

Le grain de cuivre réduit conserve fidèlement la forme du grain d'oxyde dont il provient.

En opérant dans un acide plus dilué, le rendement baisse d'autant plus que l'intensité du courant est plus forte (tableaux 3 et 4, courbes 2 et 4, fig. 2).

TABLEAU III

Réduction de 79,6 mg. CuO — Milieu : SO_4H_2 0,1 N — $i = 0,050$ A								
Coulombs.	6	12	66	102	147	174	195	206
R ^t Far...	1	1	1	0,996	0,994	0,98	0,95	0,925

TABLEAU IV

Milieu : SO_4H_2 0,1 N — $i : 0,100$ A (sans agitation)								
Coulombs.	6	60	80	120	160	190	220	252
R ^t Far...	1	0,99	0,96	0,85	0,80	0,79	0,79	0,76

Il se forme transitoirement, en effet, du sous-oxyde Cu_2O de couleur rubis, facile à mettre en évidence par examen microscopique (fig. 4). Cet oxyde est plus difficilement réductible comme le montre sa courbe de rendement de réduction (tableau 5, courbe 5, fig. 2).

TABLEAU V

Réduction de 143 mg. Cu_2O . Milieu : SO_4H_2 0,1 N — 1 : 0,050 A											
Coulombs .	1,5	6	15	36	72	114	168	192	228	270	288
R ^t Far . .	75	87,5	93	89	78	71	66	66	61	55	54

— Pour avoir des résultats comparables, nous sommes partis de 143 mg. Cu_2O , quantité qui correspond aussi à 2 milli équivalents de Cu^+ .

— L'examen des courbes 4 et 5 montre le parallélisme presque parfait existant entre la marche de réduction de Cu_2O et de CuO — avec Cu_2O intermédiaire — dans une solution sulfurique 0,1 N.

— Notons en passant le phénomène cité plus haut pour ce qui concerne l'amélioration du rendement de réduction de Cu_2O en début d'opération quand une partie du cuivre réduit joue le rôle de cathode.

— L'examen microscopique d'un prélèvement de la préparation en cours de réduction montre cependant (fig. 4) que tout l'oxyde de cuivre

CuO ne passe pas par l'état intermédiaire Cu_2O , la majeure partie se réduit directement en cuivre. C'est d'ailleurs pour cette raison que le rendement de réduction de CuO dans SO_4H_2 0,1 N est supérieur à celui de Cu_2O .

— Une expérience complémentaire vient d'ailleurs souligner ce fait :

Agitons la préparation de CuO pendant sa réduction dans le même milieu SO_4H_2 0,1 N, nous soustrayons ainsi le sous-oxyde formé du voisinage immédiat de la cathode et permettons à une partie de l'oxyde cuivrique de se réduire directement. Le rendement de réduction augmente alors très sensiblement comme le montre la courbe 3 (fig. 2) tracée à partir des résultats du tableau 6.

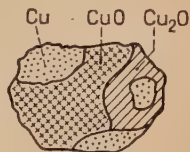


Fig. 4. — Grain de CuO en partie réduit.

TABLEAU VI

Réduction de CuO. Milieu : SO_4H_2 0,1 N — 1 : 0,100 A avec agitation								
Coulombs .	12	42	84	108	150	186	198	216
R ^t Far . .	1	1	1	0,99	0,97	0,94	0,92	0,87

Le sous-oxyde ne se formait pas en milieu plus concentré en acide sulfurique car nous avons constaté que pour $\text{SO}_4\text{H}_2 > 0,2 \text{ N}$, Cu_2O n'était pas stable et se transformait spontanément :



Voici, mis sous forme de tableau, les résultats de quelques essais effectués sur 100 mg. de Cu_2O pur avec diverses concentrations de SO_4H_2 froid :

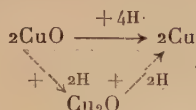
TABLEAU VII

Concentration SO_4H_2	Phénomènes constatés
9 N	Décomposition immédiate et complète de $\text{Cu}_2\text{O} \rightarrow \text{CuO}$ se dissout lentement.
4 N	Décomposition en 2 minutes et complète de $\text{Cu}_2\text{O} \rightarrow \text{CuO}$ se dissout lentement.
2 N	Décomposition en 5-6 minutes et complète de $\text{Cu}_2\text{O} \rightarrow \text{CuO}$ intact.
N	Décomposition en 10-12 minutes et complète de $\text{Cu}_2\text{O} \rightarrow \text{CuO}$ intact.
0,5 N	Décomposition très lente ne commençant qu'après 10 à 20 secondes et complète après 15 minutes.
0,1 N	Décomposition à peine commencée après 3 minutes.
0,01 N	Pas de décomposition.

En milieu basique, nous avons fait des essais avec une soude de concentration variable (0,1 N à 2 N) ; les résultats sont en tous points semblables : l'oxyde cuivrique se réduit totalement en cuivre avec un rendement voisin de celui des réductions en milieu sulfurique dilué, en raison de la quantité notable d'oxydure de cuivre formée intermédiairement.

Nous pouvons résumer tout ceci en disant qu'en milieu acide fort

très dilué, en milieu acide faible ou en milieu basique, le processus de réduction peut être représenté par le schéma suivant :



— Notons que les hydroxydes de cuivre se réduisent de façon tout à fait analogue (en milieu basique pour éviter leur dissolution), mais avec un rendement inférieur. Cette baisse de rendement peut en partie s'expliquer par la mise en suspension au sein du liquide des particules gélatineuses de ces hydroxydes. Ainsi, alors que l'hydroxyde $\text{Cu}(\text{OH})_2$ se réduit avec un rendement médiocre, l'oxyde hydraté noir de formule approximative $4\text{CuO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (obtenu par précipitation d'un sel de cuivre par une lessive de soude à l'ébullition), beaucoup plus dense que le précédent et se mettant moins en suspension, se réduit avec un rendement de l'ordre de 0,75.

Pour de tels corps qui se mettent facilement en suspension, le dispositif à cathode tournante est particulièrement efficace.

B) OXYDES DE PLOMB. OXYDE D'ARGENT. — Ces réductions s'effectuent avec un rendement pratiquement égal à 1, quelles que soient la température, la concentration de l'électrolyte et la densité de courant (nous avons fait des essais où la densité de courant, variait de 0,05 à 0,5 amp./cm²).

a) *Mesures relatives au plomb.* — Voici à titre d'exemple les résultats de la réduction des oxydes PbO et PbO_2 : en milieu NaOH 0,5 N (tableaux 8 et 9).

Nous sommes partis de 215,7 mg. PbO ou de 231 mg. PbO_2 (soit 200 mg. Pb). La réduction complète demande théoriquement le passage respectif de 187 et 374 coulombs.

TABLEAU VIII

Réduction de 215,7 mg. PbO . Milieu : NaOH 0,5 N — I : 0,100 A							
Coulombs .	6	42	60	120	168	180	187
R ^t Far . .	I	I	I	I	I	0,99	0,96

TABLEAU IX

Réduction de 231 mg. PbO_2 . Milieu : NaOH 0,5N — 1 : 0,100 A								
Coulombs .	30	90	180	330	360	366	374	378
Rt Far . .	1	1	1	1	0,99	0,987	0,974	0,966

Nous n'avons pas représenté les courbes correspondant à ces mesures, mais elles ont un trace analogue à celui représenté figure 5 pour l'oxyde d'argent.

— Dans ces réductions, le rendement commence à baisser un peu avant le passage du nombre théorique de coulombs, non seulement parce que les dernières particules à réduire sont en quantité insuffisante pour absorber tout le dégagement d'hydrogène, mais encore parce que les quelques particules fines qui restent en suspension échappent à la réduction (cas de PbO_2 en particulier); de plus en milieu basique, une très petite quantité de plomb passe à l'état de plumbite et donne un dépôt à peine perceptible de bioxyde de plomb à l'anode.

b) *Mesures relatives à l'argent.* — L'oxyde d'argent obtenu par précipitation de l'azotate d'argent par une lessive de soude ou par oxydation anodique de mousse d'argent, est réduit après lavage soigné, en milieu NaOH où il est insoluble — la concentration de la soude n'a aucune importance sur la marche de la réduction.

La courbe de la figure 5 établie d'après les résultats du tableau 10

TABLEAU X

Rendements de réduction faradique de Ag_2O en Ag (108 mg.)						
Coulombs	6	36	72	90	96	102
Milieu NaOH N/10 1 : 0,100 A	1,00	1,00	1,00	0,999	0,98	0,93
NaOH N/2 1 : 0,050 A .	1,00	1,00	1,00	0,992	0,97	0,92
NaOH N/2 1 : 0,500 A .	1,00	1,00	1,00	0,991	0,975	0,94

montre que l'oxyde d'argent est un excellent dépolarisant. Le rendement de réduction est en effet de 1 pratiquement jusqu'en fin de réduction. Ces résultats sont relatifs à la réduction d'oxyde d'argent Ag_2O correspondant à 108 mg. d'argent réduit, quantité qui nécessite le passage théorique de 96,5 coulombs.

L'argent obtenu se présente sous forme d'une mousse d'aspect gris verdâtre caractéristique de l'argent très divisé, dont l'aspect métallique n'apparaît que sous un fort grossissement microscopique ou par un léger recuit.

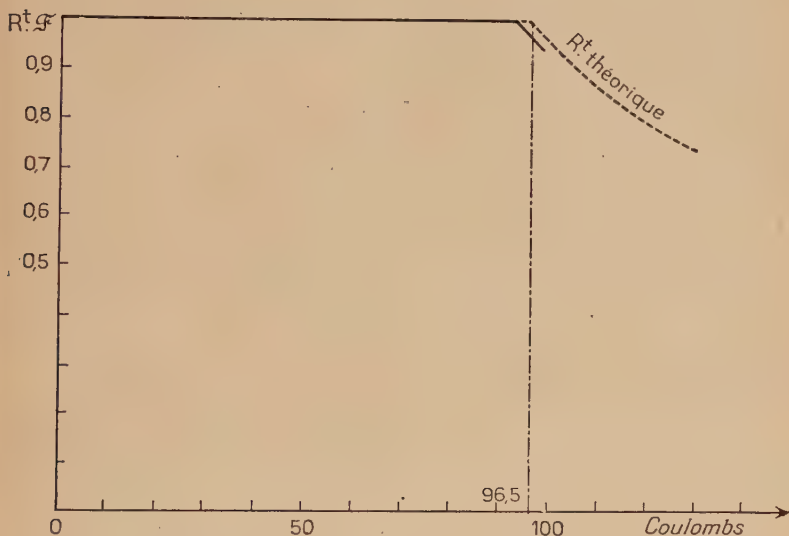


Fig. 5. — Réduction de Ag_2O en milieu NaOH .

c) *Oxydes de zinc et de fer.* — Les oxydes précédents sont facilement réductibles, aussi avons-nous fait des essais sur quelques oxydes réputés difficilement réductibles : oxydes de zinc ZnO et oxyde ferrique Fe_2O_3 .

Nous opérons en milieu faiblement basique (NaOH N/10) où ces oxydes calcinés sont pratiquement insolubles à froid.

Comme pour l'oxyde cuivreux, nous constatons ici un dégagement d'hydrogène au cours de la réduction, mais nous aboutissons finalement au métal pur réduit à l'état solide sous une forme très pulvérulente qui était celle de l'oxyde initial. Au contraire, si nous partons d'hydroxydes, nous aboutissons à des particules métalliques où nous reconnaissons l'aspect floconneux des hydroxydes d'origine. Comme dans le cas du cuivre, ces hydroxydes semblent moins sensibles,

moins perméables en quelque sorte, à l'action de l'hydrogène atomique et leur réduction s'effectue avec un très mauvais rendement.

Le très médiocre rendement de réduction de l'oxyde ferrique ne nous a pas permis de poursuivre les mesures de rendement jusqu'à réduction complète (il aurait fallu mesurer des volumes d'hydrogène dégagé beaucoup trop considérables); aussi avons-nous dû contrôler les rendements calculés et analyser les produits réduits par mesure du volume d'hydrogène dégagé lors de l'attaque du métal réduit par un acide.

Le fer peut facilement être mis en évidence, et même dans une certaine mesure, séparé de l'oxyde — par ses propriétés magnétiques. Le dosage indiqué plus haut permet de préciser qu'il s'agit bien de fer et non d'oxyde magnétique.

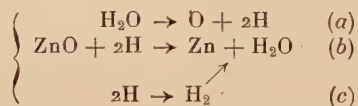
Les rendements faradiques de réduction de ces oxydes [faibles pour le fer (tableau 11) — assez élevés pour le zinc (tableau 12)] :

1) sont indépendants de la température (du moins pour le fer, car ZnO serait soluble dans une lessive alcaline chaude, même diluée),

2) sont indépendants de la concentration de l'électrolyte (tableau 11),

3) baissent sensiblement pour une même quantité d'électricité dépensée lorsqu'on augmente la densité de courant (tableaux 11, 12, fig. 6).

Pour le zinc par exemple, nous avons en effet les trois réactions simultanées :



Si la vitesse de la réaction (b) est lente et limitée — car l'oxyde est peu réductible — tout l'hydrogène formé dans la réaction (a) ne peut être utilisé et il se dégage suivant la réaction (c).

Remarquons toutefois l'augmentation de rendement faradique en début de réduction quand les premières traces de zinc réduit augmentent la surtension de l'hydrogène, établissent un contact plus intime avec l'oxyde à réduire et, de ce fait, favorisent la réaction (b) par rapport à la réaction (c).

a) *Mesures relatives au fer.* — Pour étudier ces réductions, nous sommes partis de 71,5 mg. Fe_2O_3 (soit 50 mg. Fe^{+++}) qui nécessiteraient le passage de 260 coulombs pour la réduction complète avec un rendement de 1. Voici les mesures relatives au début de la réduction, montrant l'influence de la concentration de l'électrolyte et de la densité de courant.

TABLEAU XI

Rendements de réduction de Fe_2O_3 en fer. Milieu NaOH							
Coulombs	3	12	30	54	90	174	280
NaOH : 2 N 1 : 0,100 A	0,060	0,060	0,060	0,060	0,060	0,055	0,050
NaOH : 0,1 N 1 : 0,100 A	0,060	0,060	0,060	0,060	0,060	0,054	0,050
NaOH : 0,1 N 1 : 0,050 A	0,125	0,200	0,185	0,155	0,135	0,095	0,075

b) *Mesures relatives au zinc.* — Nous sommes partis de 125 mg. de ZnO , correspondant à 100 mg. de Zn^{++} . La réduction avec un rendement de 100 o/o demanderait :

$$\frac{96\,500 \times 2 \times 0,100}{65,38} = 295 \text{ coulombs.}$$

Le tableau suivant (12) et les courbes correspondantes (fig. 6) montrent l'influence de la densité de courant, par contre la concentration de l'électrolyte n'intervient pas dans les domaines où nous avons opéré (pour une concentration supérieure, ZnO donnerait un sincate qui troublerait la marche de l'expérience).

TABLEAU XII

Rendements de réduction de ZnO (125 mg.) en Zn . Milieu NaOH									
Coulombs	3	12	30	84	132	288	312	378	480
NaOH : 0,1 N à 0,5 N 1 : 0,050 A	0,50	0,65	0,85	0,92	0,95	0,90	0,85	0,74	
NaOH : 0,1 N à 0,5 N 1 : 0,100 A	0,25	0,31	0,50	0,73	0,79	0,77	0,76	0,69	0,59

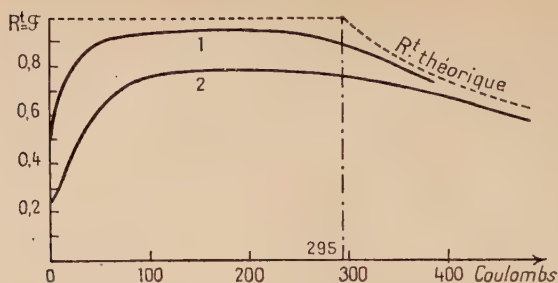


Fig. 6. — Rendement de réduction de 125 mg. de ZnO en milieu $NaOH$ dilué.
 Courbe 1 : Réduction sous 0,050 A. Milieu $NaOH$ 0,1 à 0,5 N
 » 2 » » 0,100 A. » $NaOH$ 0,1 à 0,5 N.

D) OXYDES NON RÉDUCTIBLES. — Nous avons essayé de réduire d'autres oxydes très difficilement réductibles : oxyde d'uranium UO_2 , oxyde de chrome Cr_2O_3 , oxyde et hydroxyde de nickel. Les résultats ont été négatifs comme nous pouvions nous y attendre. Electrolysons en effet une solution neutre de sulfate de nickel SO_4Ni . Nous ne constatons qu'un dépôt cathodique vert de NiO , accompagné du reste d'un abondant dégagement d'hydrogène. Pour obtenir un dépôt de nickel métallique, nous devons faire appel à des solutions complexes — à l'aide d'acides organiques ou de sels ammoniacaux par exemple.

Or, dans de telles solutions, l'oxyde de nickel est soluble et sa réduction à l'état solide s'avère impossible.

Si nous voulons réduire du nickel à partir d'un composé insoluble, il ne faudra donc pas faire appel à un composé dont ce métal forme la cation, mais à un complexe véritable : le sulfate de nickel II tétrammine par exemple, où le nickel complexé dans l'anion peut se réduire directement sans passer par la forme oxydée (21).

Les rendements de réduction n'en restent pas moins assez faibles.

Toujours dans le cas du nickel, nous avons étudié la réduction du peroxyde noir de nickel préparé par l'action d'un hypochlorite alcalin sur un complexe cyanuré. Sa réduction en milieu alcalin ne permet pas non plus d'obtenir le métal, mais après quelques heures d'électrolyse, la masse entière de peroxyde noir s'est réduite à l'état solide dans la forme intermédiaire irréductible que constitue l'oxyde hydraté vert.

Conclusions sur la réduction des oxydes.

Des quelques exemples cités dans ce paragraphe, nous tirerons les conclusions suivantes :

1) L'hypothèse de la formation d'un composé oxydé comme intermédiaire dans le processus électrolytique d'un dépôt d'un métal semble justifiée puisque nous avons pu réduire (même après calcination) de tels composés avec un rendement comparable à celui mesuré hors de l'électrolyse de sels métalliques correspondants.

2) La réduction se fait directement sur le corps solide par action de l'hydrogène cathodique; l'électrolyte que nous utilisons ne sert qu'à rendre l'eau conductrice du courant sans avoir d'action appréciable sur le corps à réduire. En particulier, la concentration de l'électrolyte ne semble pas avoir d'influence sur le rendement de réduction.

3) La réduction d'un oxyde peut se faire soit directement, soit en passant par un oxyde intermédiaire, et parfois s'arrêter à ce stade. L'opération inverse qui consiste en l'oxydation anodique du métal à l'état solide a conduit à des résultats en tout point parallèles.

Ainsi un grain de cuivre passe à l'état d'oxyde cuivrique noir, soit directement, soit par l'intermédiaire de Cu_2O rubis.

L'argent, réduit à l'état de mousse, peut être oxydé en Ag_2O , et l'analyse thermogravimétrique met en évidence la formation d'un sous-oxyde intermédiaire.

2) Réduction directe de quelques sels insolubles. — Ces réductions sont particulièrement nettes sur les sels à anion simple où l'hydrogénation donne naissance à un hydracide; les sels les plus courants qui ont été aussi les plus étudiés à ce point de vue sont les sulfures et les halogénures (5) (6) (7) (8) (9) (10) (11) (27) (28). Nous opérons ici sur les chlorures de plomb et d'argent en milieu chlorhydrique dilué où ils sont pratiquement insolubles. Le sel se réduit de proche en proche en métal, à la façon des oxydes, sans aucun dégagement d'hydrogène tant que la réduction n'est pas terminée.

Des vues prises dans le champ d'un microscope montrent des cristaux de sels réduits sur place. Dans le cas du chlorure de plomb, en particulier, c'est à l'emplacement des fines nervures qui sillonnent le cristal et où peut s'accumuler l'hydrogène atomique, que débute la réduction. La photographie représentée à la figure 7 donne un aspect particulièrement net de ce phénomène, et nous pouvons constater que le métal réduit (apparaissant en noir sur le cliché) conserve fidèlement la forme du cristal d'origine,

Le rendement de réduction est pratiquement égal à un, il est indépendant de la densité de courant (variant de 0,030 à 0,300 amp./cm²), de la concentration du milieu (essais avec ClH 0,05 et 2 N) et de la température (allant de 5° à 30° pour le Cl_2Pb et de 5° à 60° pour ClAg beaucoup plus insoluble).

Les courbes représentatives des rendements en fonction du nombre de coulombs dépensés, ont une allure identique à celle relative à la

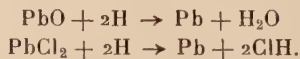
réduction de l'oxyde d'argent (fig. 5); comme dans cette réduction nous réduisons un poids identique d'argent (108 mg.), nous nous reporterons simplement à cette courbe.

De même pour la courbe de réduction de 0,269 g. de Cl_2Pb (soit 200 mg. Pb^{++} nécessitant le passage théorique de 186,2 coulombs) qui lui est semblable, à l'échelle des abscisses près.



Fig. 7 ($\times 45$). — Cristaux de Cl_2Pb en cours de réduction.

En résumé, des réductions sont en tout point semblables aux réductions d'oxydes, elles se font par arrachement de l'anion par l'hydrogène électrolytique provenant de la décomposition de l'eau.



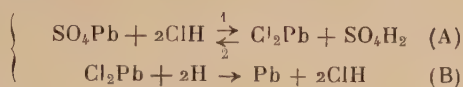
M. Pierre Jolibois a d'ailleurs décrit ce phénomène et s'est attaché à mettre en évidence l'acide chlorhydrique formé dans le compartiment cathodique en effectuant cette réduction dans l'eau pure sous haute différence de potentiel (28).

3) **Réductions indirectes.** — Par opposition aux réductions directes par l'hydrogène cathodique mentionnées ci-dessus, nous allons étudier la réduction indirecte de quelques sels, en ce sens que ces sels, irréductibles par l'hydrogène électrolytique dans un milieu où l'acide correspond à leur anion, le deviennent dans un autre milieu grâce à des réactions intermédiaires.

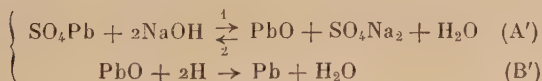
A) **RÉDUCTION DU SULFATE DE PLOMB** — Comme exemple, nous prendrons le sulfate de plomb qui est irréductible en milieu sulfurique (par sulfate de plomb, nous entendons le sulfate de plomb SO_4Pb de couleur blanche, tel que savent le préparer les chimistes ; il recouvre les plaques négatives d'accumulateurs au plomb hors d'usage et, de ce fait, est différent des « sulfates de plomb » dont se réclament diverses théories sur les accumulateurs).

Mais ce sel est facilement réductible en milieux chlorhydrique, basique et dans quelques solutions salines.

On a respectivement les réactions suivantes en milieu chlorhydrique ou sodique :



ou :



Les réactions (A) et (A') tendent à se faire dans le sens (2) et l'équilibre ne peut évoluer dans le sens (1) que grâce aux réactions (B) et (B') déjà vues.

a) *Réduction en milieu acide chlorhydrique.* — Le processus indiqué ci-dessus a pu être mis en évidence de la façon suivante :

Si la vitesse de la réaction (A) est lente devant celle de la réaction (B), ce qui est le cas avec l'acide chlorhydrique, toute cause pouvant modifier la réaction A aura une influence sur le rendement de réduction. La température aura une influence sur la cinétique de l'équilibre A — et une augmentation de concentration de l'un des produits de la réaction déplacera l'équilibre. C'est ainsi que non seulement le rendement de réduction augmente si nous abaissons la densité de courant (tableau 13, courbes 3, 4, 5, fig. 8), mais encore, contrairement aux réductions directes envisagées plus haut, le rendement augmente avec la température (courbes 2, 4) et avec la concentration en acide (courbes 1, 4, 6). Pour toutes ces réductions, nous partons de 293 mg. de sulfate de plomb pur précipité, ce qui

correspond à 200 mg. Pb^{++} . La réduction totale nécessiterait théoriquement alors le passage de :

$$\frac{96\,500 \times 2 \times 0,200}{207,22} = 186,8 \text{ coulombs.}$$

Nous avons successivement fait varier la densité de courant, la température et la concentration en acide chlorhydrique.

TABLEAU XIII

Rendements de réduction de 293 mg. SO_4Pb en milieu ClH									
Coulombs	3	12	36	84	160	192	228	324	
$\text{ClH} : 2 \text{ N } 1 : 0,100 \text{ A}$ $\text{T}^\circ : 20^\circ$	0,62	0,81	0,90	0,94	0,96	0,93			
$\text{ClH} : \text{N } 1 : 0,100 \text{ A}$ $\text{T}^\circ : 50^\circ$	0,75	0,88	0,94	0,96	0,91	0,90	0,83		
$\text{ClH} : \text{N } 1 : 0,050 \text{ A}$ $\text{T}^\circ : 20^\circ$	0,62	0,70	0,81	0,88	0,90	0,88	0,80	...	
$\text{ClH} : \text{N } 1 : 0,100 \text{ A}$ $\text{T}^\circ : 20^\circ$	0,50	0,61	0,68	0,77	0,80	0,77	0,74	0,57	...
$\text{ClH} : \text{N } 1 : 0,200 \text{ A}$ $\text{T}^\circ : 20^\circ$	0,30	0,36	0,45	0,60	0,67	0,66	0,62	0,53	...
$\text{ClH} : 0,5 \text{ N } 1 : 0,100 \text{ A}$ $\text{T}^\circ : 20^\circ$	0,12	0,25	0,20	0,16	0,11	0,09	0,08	0,07	...

b) *Réduction du sulfate de plomb en milieu NaOH .* — Elle s'effectue avec un excellent rendement comme le prouvent les résultats consignés dans les tableaux 14 et 15. Tous deux sont relatifs à la réduction de 200 mg. Pb^{++} . Dans le premier cas, nous partons de 293 mg. de SO_4Pb pur, dans le second de 302 mg. d'une anglésite naturelle pulvérisée à 97 o/o de sulfate de plomb. Le minerai naturel se réduit tout aussi bien, sinon mieux (car il reste moins en suspension) que le sulfate de plomb précipité. Dans ces deux cas, nous pouvons cependant constater que la réduction est pratiquement terminée

un peu avant le passage des 186,8 coulombs (soit 170 coulombs environ). Ce phénomène s'explique par une légère mise en solution du plomb sous forme de plombite de sodium, et de fait nous constatons un très léger dépôt de bioxyde de plomb à l'anode de l'appareil.

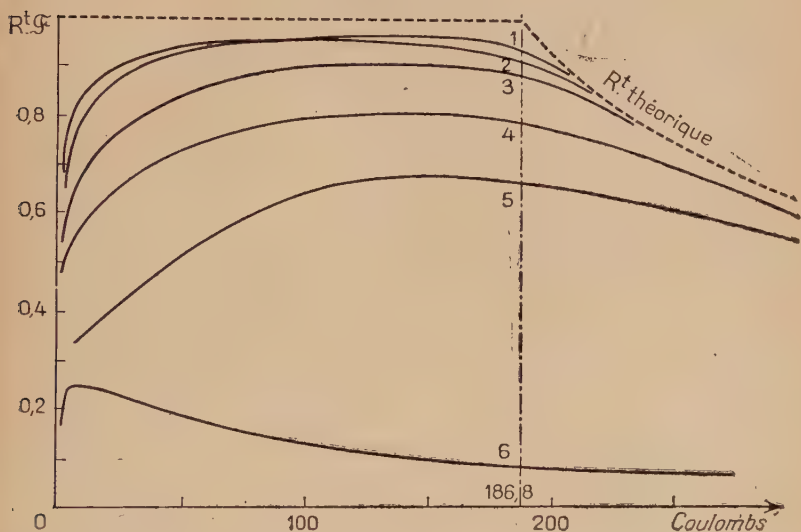


Fig. 8. — Influence de la température, de la densité de courant et de la concentration en acide chlorhydrique sur le rendement de réduction de SO_4Pb en milieu ClH .

Courbe 1	: I : 0,100 A.	Milieu ClH 2 N.	T : 20°
» 2	: I : 0,100 A.	» ClH N.	T : 50°
» 3	: I : 0,050 A.	» ClH N.	T : 20°
» 4	: I : 0,100 A.	» ClH N.	T : 20°
» 5	: I : 0,200 A.	» ClH N.	T : 20°
» 6	: I : 0,100 A.	» ClH 0,5 N.	T : 20°.

TABLEAU XIV

Réduction de SO_4Pb (293 mg.). Milieu : NaOH 0,5 N — I : 0,100 A									
Coulombs .	6	18	30	60	150	166	180	187	192
R ^t Far. . .	0,975	0,975	0,980	0,990	0,994	0,994	0,923	0,894	0,866

TABLEAU XV

Réduction de 302 mg. d'anglésite naturelle. NaCH N — 1 : 0,100 A°									
Coulombs .	6	18	60	150	168	174	183	186	192
R ^t Far. . .	1,00	1,00	0,997	0,995	0,995	0,983	0,962	0,940	0,910

L'allure des graphiques que nous n'avons pas reproduits ici, est très semblable — (à la chute de rendement légèrement prématurée près) — aux courbes de rendement de réduction de Ag_2O ou de Cl_2Pb (fig. 5).

c) *Réduction du sulfate de plomb en milieu CO_3Na_2 .* — Dans le but d'éviter la solubilisation du plomb par la soude, solubilisation légère, il est vrai, mais qui aurait l'inconvénient, outre la perte de plomb, de donner une surface spongieuse et fragile dans le cas de la réduction du sulfate de plaques d'accumulateur, nous avons essayé la réduction en milieu carbonate de sodium où le plomb est insoluble. S'il se formait un plombite, en effet, celui-ci serait décomposé par les ions CO_3^{--} présents dans la solution. Nous avons, comme dans les cas précédents, étudié l'influence de divers facteurs : densité de courant — concentration de l'électrolyte — température.

Dans ce milieu, le rendement de réduction est nettement inférieur à 1, aussi devions-nous nous attendre à ce qu'il baisse lorsque nous élevons la densité de courant. C'est effectivement ce que nous constatons en examinant les couples de courbes 1-2, 4-5, 6-7 de la figure 9, tracées à partir des résultats du tableau 16.

Ces résultats sont relatifs à la réduction de 146,5 mg. SO_4Pb (soit 100 mg. Pb^{++}), nécessitant théoriquement le passage de 93,4 coulombs.

Si la variation de rendement en fonction de la densité de courant est conforme aux résultats déjà vus dans les réductions précédentes, un fait nouveau attire immédiatement notre attention : le rendement de réduction est d'autant plus élevé que la concentration en carbonate de sodium est plus basse, ainsi qu'il apparaît par l'examen des résultats des mêmes tableaux précédents et des courbes correspondantes (fig. 9, courbes 1-4-6 et 3-5-7) — (on ne peut cependant diluer plus la solution car la résistance liquide serait trop élevée, d'autant plus que des essais effectués à une concentration plus faible ne fournissent pas de rendements supérieurs).

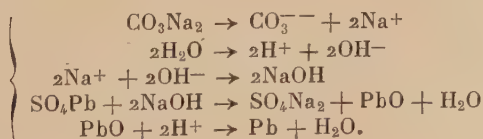
Ce résultat qui semble paradoxal peut cependant s'expliquer :

TABLEAU XVI

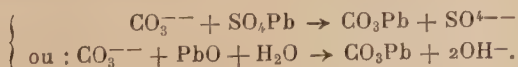
Réduction de SO_4Pb en milieu CO_3Na_2 dilué. Température : 20°								
Goulombs . .	3	18	36	70	0	108	132	180
CO_3Na_2 : 0,2 M I : 0,050 A .	0,80	0,87	0,90	0,93	0,92	0,82	0,70	
CO_3Na_2 : 0,2 M I : 0,100 A .	0,60	0,75	0,86	0,91	0,90	0,81	0,68	
CO_3Na_2 : 0,5 M I : 0,050 A .	0,57	0,68	0,72	0,74	0,73	0,67	0,60	0,47 ...
CO_3Na_2 : 0,5 M I : 0,100 A .	0,55	0,64	0,66	0,66	0,65	0,64	0,58	0,46 ...
CO_3Na_2 : M I : 0,050 A .	0,47	0,54	0,59	0,58	0,54	0,52	0,46	0,39 ...
CO_3Na_2 : M I : 0,100 A .	0,46	0,49	0,52	0,53	0,52	0,51	0,45	0,38 ...

l'enlèvement de l'ion SO_4^{--} du sulfate de plomb se fait sous l'action du cation Na^+ du carbonate de sodium, comme dans le cas de la réduction en milieu sodique. La présence des ions CO_3^{--} retarde la réaction par formation d'un peu de carbonate de plomb, sel peu réductible, comme nous le verrons par la suite.

Dans la réduction du sulfate de plomb en milieu CO_3Na_2 , nous aurions donc la suite des réactions fondamentales suivantes :



A ces réactions viennent s'ajouter les réactions parasites :



Nous étudierons la réduction du produit formé dans ces réactions, par la suite.

Deux expériences viennent confirmer cette hypothèse :

1) Si nous laissons séjourner le sulfate de plomb dans une solution de carbonate de sodium, le rendement de réduction se trouve abaissé dans de notables proportions (tableaux 16, 17, courbes 7 et 8, fig. 9).

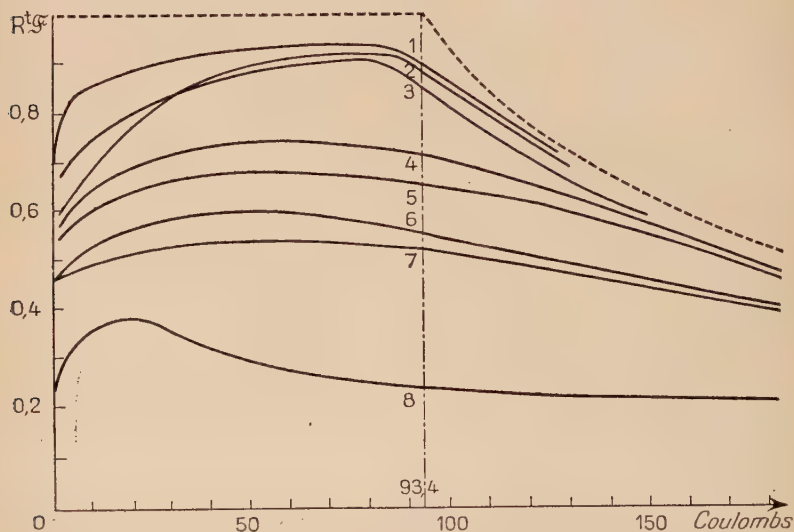


Fig. 9. — Réduction de SO_4Pb en milieu CO_3Na_2 .

Courbe	1	:	milieu	CO_3Na_2	0,2	M. I :	0,050	A. T :	20°
»	2	:	»	CO_3Na_2	0,2	M. I :	0,100	A. T :	20°
»	3	:	»	CO_3Na_2	0,2	M. I :	0,050	A. T :	50°
»	4	:	»	CO_3Na_2	0,5	M. I :	0,050	A. T :	20°
»	5	:	»	CO_3Na_2	0,5	M. I :	0,100	A. T :	20°
»	6	:	»	CO_3Na_2	1	M. I :	0,050	A. T :	20°
»	7	:	»	CO_3Na_2	1	M. I :	0,100	A. T :	20°
»	8	:	»	CO_3Na_2	1	M. I :	0,100	A. T :	20°.

La courbe n° 8 est relative à un sulfate de plomb que l'on a laissé séjourner 4 jours en contact avec la solution de CO_3Na_2 .

TABLEAU XVII

Réduction de SO_4Pb ayant séjourné 4 jours dans CO_3Na_2 M I : 0,100 A — T° : 20°								
Coulombs .	3	12	24	36	72	120	174	—→
R ^t Far . .	0,25	0,38	0,37	0,33	0,27	0,24	0,23	—→

2) Alors qu'une élévation de température favorisait la réaction intermédiaire des réductions indirectes dont le rendement était inférieur à 1, ici ce ne sera pas la réaction principale qui sera accélérée (action de NaOH sur SO_4Pb), mais la réaction parasite, et nous constatons un abaissement appréciable du rendement de réduction si nous opérons à 50° (tableaux 16 et 18, courbes 1 et 3).

TABLEAU XVIII

(Influence de la température)

Réduction SO_4Pb — Milieu CO_3Na_2 0,2 M 1 : 0,050 A — T^0 : 50° \pm 5°								
Coulombs .	3	18	36	72	90	99	120	153
R ^t Far . .	0,67	0,78	0,86	0,90	0,86	0,81	0,70	0,57

Nous verrons dans le dernier chapitre qu'en réduisant le sulfate de plomb dans un mélange $\text{CO}_3\text{Na}_2 + \text{NaOH}$ en solution diluée, nous parvenons à un rendement faradique de réduction très voisin de 1, tout en évitant la solubilisation partielle du plomb sous forme de plombite de sodium.

— Une dernière expérience tend à prouver que la réduction du sulfate de plomb se fait par l'action des ions Na^+ quand nous opérons avec un sel de sodium comme électrolyte.

Après avoir constaté que le sulfate de plomb était totalement irréductible en milieu acide sulfurique, même très dilué, nous avons effectué un essai de réduction dans une solution de sulfate de sodium. Le rendement est bon au début, puis baisse très rapidement dès qu'une quantité notable d'acide sulfurique formé a diffusé vers la cathode et de ce fait, neutralise la soude dès sa formation.

B) RÉDUCTION DU CARBONATE DE PLOMB. — Pour montrer que le carbonate de plomb ne peut être qu'un intermédiaire parasite dans la réduction du sulfate de plomb en milieu CO_3Na_2 , nous allons rapidement étudier sa réduction, d'une part en milieu sodique pur, d'autre part dans des solutions à concentration variable de carbonate de sodium.

a) Réduction en milieu CO_3Na_2 . — La réduction s'effectue avec un rendement très médiocre et baisse si nous élevons la densité de courant (tableau 19).

Le rendement baisse également si nous augmentons la concentration en CO_3Na_2 de la solution électrolytique.

Dans ces expériences, nous sommes partis de 129 mg. de CO_3Pb , correspondant à 100 mg. Pb^{++} , et nécessitant théoriquement le passage de 93,4 coulombs pour la réduction.

TABLEAU XIX

Réduction de 129 mg. CO_3Pb en milieu CO_3Na_2 dilué — $T^\circ : 20^\circ$								
Coulombs . . .	6	15	30	72	93	120	200	
$\text{CO}_3\text{Na}_2 : \text{M}$ $\text{I} : 0,050 \text{ A}$.	0,38	0,41	0,43	0,44	0,43	0,40	0,30	...
$\text{CO}_3\text{Na}_2 : \text{M}$ $\text{I} : 0,100 \text{ A}$.	0,16	0,18	0,23	0,29	0,28	0,27	0,22	...
$\text{CO}_3\text{Na}_2 : 0,2 \text{ M}$ $\text{I} : 0,100 \text{ A}$.	0,36	0,38	0,45	0,48	0,47	0,43	0,32	...

b) *Réduction en milieu NaOH.* — Si nous remplaçons la solution de carbonate de sodium par une solution de soude diluée, nous constatons immédiatement une amélioration du rendement de réduction.

C'est ainsi qu'en opérant avec de la soude normale, nous arrivons à la réduction complète avec un rendement faradique pratiquement égal à 1 (tableau 20).

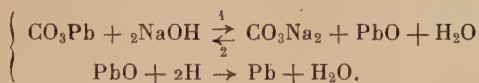
Abaissons maintenant la concentration de la soude à la valeur de 0,2 N, nous constatons une diminution de rendement considérable.

TABLEAU XX

Réduction de 129 mg. CO_3Pb . Milieu NaOH — $\text{I} : 0,100 \text{ A}$ — $T^\circ : 20^\circ$								
Coulombs . . .	6	12	30	72	90	96	114	144
$\text{NaOH} : \text{N}$. .	1	1	1	1	0,99	0,96	terminé	
$\text{NaOH} : 0,2 \text{ N}$.	0,31	0,43	0,55	0,59	0,61	0,62	0,60	0,51 ..

Ces résultats s'expliquent facilement par les conclusions auxquelles nous avons abouti plus haut : la réduction du carbonate de plomb ainsi que du sulfate de plomb se fait, en milieu alcalin (ou de sel alcalin), par l'intermédiaire de PbO sous l'action de la base formée à la cathode : les ions CO_3^{--} tendent à reformer le carbonate de plomb insoluble, par action sur PbO .

Nous avons les réactions utiles suivantes :



Ainsi, en milieu NaOH concentré, l'action des ions CO_3^{--} est-elle pratiquement négligeable, la réaction pouvant évoluer dans le sens 1. Avec une soude diluée, au contraire, le carbonate de sodium formé peut avoir une action prépondérante, d'où la baisse de rendement constatée.

CHAPITRE III

STRUCTURE DES MÉTAUX RÉDUITS ÉLECTROLYTIQUEMENT

Dans ce chapitre, nous étudierons la structure des métaux obtenus à basse température, par réduction cathodique de divers composés.

Nous avons, en effet, observé qu'un oxyde — ou sel — se réduit en métal en conservant son apparence initiale (forme et volume) sans tomber en poussière (voir notamment les figures et clichés nos 3, 4 et 7).

De plus, cette réduction se fait de proche en proche et les deux formes sel ou oxyde et métal peuvent coexister sur le même cristal. Ainsi, puisqu'il n'y a pas contraction du cristal, nous pouvions penser qu'à la macrostructure analogue constatée, correspondait une microstructure semblable et, dans ce cas, la maille élémentaire du métal peut présenter des analogies avec celle du corps initial.

En somme, si la réduction s'opère par enlèvement de l'anion du sel envisagé sous l'action de l'hydrogène cathodique, son réseau cristallin présentera des « trous » aux emplacements précédemment occupés par l'anion (fig. 10).

Ceux-ci ne peuvent subsister que si les atomes du métal peuvent garder leur position initiale; le métal ne doit donc pas subir un recuit dès la température ordinaire. Ainsi, dans le cas du plomb par exemple, les essais ont été négatifs et le spectre de rayons X du

plomb réduit à partir d'oxydes ou de sels de ce métal est semblable en tous points à celui du métal ordinaire. Pour des métaux comme le zinc qui se recouvrent spontanément d'une couche d'oxyde au contact de l'air, les mesures perdent leur signification. Par contre, le phénomène peut être constaté d'une façon satisfaisante sur certains métaux écouissables comme le cuivre (26) et l'argent. Nous opérons alors à la plus basse température possible (en refroidissant par de la glace) pour éviter le recuit spontané.

Les métaux réduits ont été examinés aux rayons X (diagrammes de poudres réalisés en rayonnement monochromatique $K\alpha$ du cuivre) dans des conditions semblables afin de pouvoir en comparer les spectres.

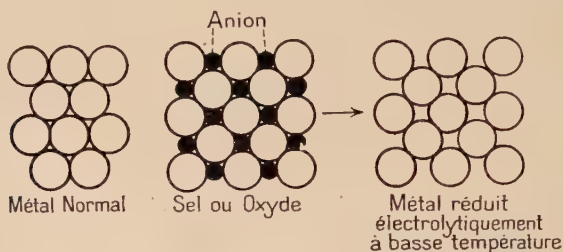


Fig. 10 — Structure de métaux réduits électrolytiquement.

Les raies normales du métal sont évidemment présentes sur ces spectres, cependant très largement étendues en direction du faisceau direct. Dans le cas du cuivre réduit à partir de CuO par exemple (fig. 11, cliché n° 3), nous pouvons en plus constater la permanence des raies caractéristiques de l'oxyde (cliché n° 1), bien que nous en ayons vérifié la complète réduction par analyse chimique. Par comparaison avec des clichés de mélanges synthétiques de cuivre et d'oxyde cuivrique purs, nous avons pu fixer approximativement à 10 o/o la teneur en oxyde des mélanges dont les spectres donnent des raies analogues à celles du cuivre obtenu par réduction électrolytique (fig. 11, clichés 2 et 3) (Voir planche hors texte face à la page 32).

Par recuit en tubes scellés sous vide à une température de 215° , le métal obtenu a un spectre semblable à celui du métal ordinaire (clichés 4 et 6) : les raies du cuivre ainsi recuit sont plus fines, indiquant non seulement un grossissement des cristaux, mais aussi le rétablissement du réseau normal du métal.

Notons d'ailleurs que le recuit se produit à température ordinaire, mais il demande un temps beaucoup plus long (de l'ordre de trois semaines) et si les raies caractéristiques de l'oxyde finissent par disparaître, les raies normales du métal restent floues et mal définies (cliché 5).

D'autre part, le produit qui avait une couleur brun rouge foncé dans le cas du cuivrer éduit, gris noir dans le cas de l'argent, reprend sa couleur normale après recuit.

L'hypothèse suivant laquelle la réduction d'un composé métallique se fait par enlèvement de l'anion, expliquerait la faible réductibilité de substances uniquement réductibles par voie indirecte : seuls seraient directement arrachés du réseau cristallin, les anions simples de faibles dimensions : O^{--} , Cl^- , S^{--} , etc. Les anions complexes au contraire : SO_4^{--} , PO_4^{--} , etc., ne pourront être directement extraits par l'hydrogène et une réaction chimique intermédiaire sera nécessaire pour les libérer.

Le phénomène de réduction d'un composé solide est différent de celui qu'on peut observer par électrolyse d'un sel dissous. Dans ce cas, en effet, ce n'est qu'après réduction d'oxydes intermédiaires que se dépose le métal et l'empilement des atomes se fait conformément à celui du métal ordinaire, du moins quand la densité de courant n'est pas trop importante (fig. 11, cliché 6). De nombreux auteurs (29) (30) (31) ont cependant souligné le rôle de l'hydrogène et l'effet de la densité de courant sur des anomalies constatées dans le réseau des métaux électrolytiques ; ce phénomène serait dû en grande partie, d'après les résultats de la présente étude, à la réduction d'oxydes intermédiaires.

Une expérience complémentaire nous a d'ailleurs permis de confirmer l'hypothèse de la formation d'un stade intermédiaire oxygéné précédant le dépôt du métal.

Electrolysons un sel dissous à une concentration moyenne (moléculaire par exemple) à basse température ($3-4^\circ$), sous une grande densité de courant (10 amp./cm^2). Le courant est amené par une anode soluble (qui empêche la solution neutre de s'acidifier).

La cathode est un fil de platine très fin (diamètre : $0,02 \text{ mm.}$). Le métal s'y dépose avec une telle rapidité (en un dépôt très peu adhérent) que son réseau ne peut se réorganiser et son spectre de rayons X peut présenter des raies correspondant à la structure d'un oxyde.

Ainsi, en électrolysant une solution neutre de sulfate de cuivre à basse température, nous obtenons un métal pulvérulent brun rouge foncé qui, bien que pur à l'analyse chimique, présente les raies de l'oxyde cuivreux (fig. 11, clichés 7, 8, 9) (26).

Comme dans le cas précédent, ces raies disparaissent au cours d'un recuit sous vide (fig. 11, cliché 4) et le métal reprend sa couleur normale.

Ce polymorphisme des métaux constaté au cours d'une réduction cathodique ou d'un dépôt électrolytique sous grande densité de courant doit être un phénomène très général ; malheureusement, nous n'avons pu obtenir de clichés de rayons X pour d'autres métaux en

raison de l'instabilité des formes réduites. Nous avons cependant pu faire les observations suivantes :

La couleur du métal réduit ou déposé, très foncée au début, après un temps variant avec la température et le corps envisagé (de l'ordre de 10 minutes pour l'argent et de 1 heure pour le fer, à 20°) présente de petites plages de couleur beaucoup plus claire qui vont en s'élargissant et finissent par gagner tout le métal réduit. Nous aurions donc deux formes du métal dont seule la seconde serait stable. Par analogie avec les résultats fournis par le cuivre, la première forme « conserverait un souvenir » de la structure de l'oxyde alors que la seconde aurait la structure du métal pur.

CHAPITRE IV

QUELQUES APPLICATIONS PRATIQUES DE RÉDUCTIONS ÉLECTROLYTIQUES

Les réductions électrolytiques de composés insolubles minéraux peuvent avoir les applications suivantes :

- 1) Elaboration du métal à partir de ses composés.
- 2) Propriété du métal réduit.
- 3) Mise en liberté de l'anion d'un sel insoluble.
- 4) Dépolarisation de la cathode d'une pile.

Le quatrième point a fait l'objet de nombreuses études ; les applications données dans ce chapitre se rapporteront uniquement aux trois premiers.

1) **Elaboration du métal à partir de ses composés.** — Cette méthode peut présenter de l'intérêt si l'on dispose d'un minerai facilement réductible et suffisamment riche en métal. Elle a déjà été utilisée pour préparer le plomb à partir de galène (7). Nous avons vu dans un chapitre précédent, que l'anglésite naturelle pouvait de même conduire au plomb avec un excellent rendement (tableau 15).

A) **RÉGÉNÉRATION DES PLAQUES SULFATÉES D'ACCUMULATEURS AU PLOMB (32).** — En vue de régénérer les plaques sulfatées, nous avons mis en application les procédés de réduction du sulfate de plomb. La désulfatation en milieu chlorhydrique donne de très bons résultats, mais d'une part le rendement de réduction est médiocre (0,35 environ), et d'autre part, le dégagement anodique de chlore rend cette opération très désagréable et entraîne une consommation d'acide

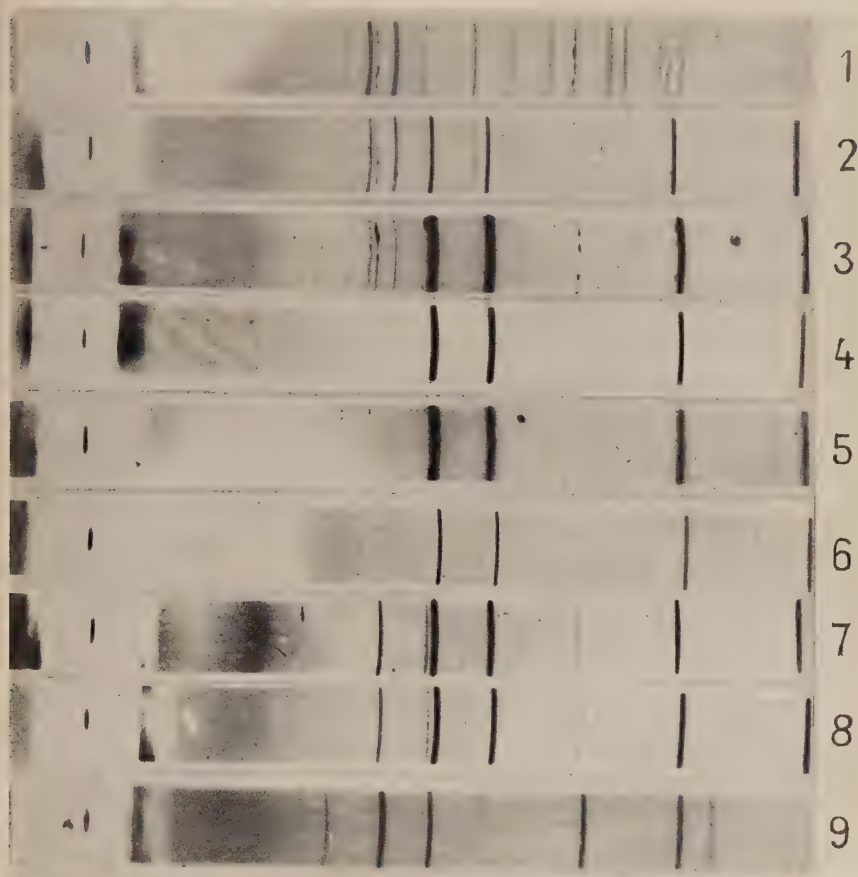


Fig. 11. — Spectres de rayons X de quelques échantillons (diagrammes réalisés en rayonnement monochromatique $K\alpha$ du cuivre ; poses identiques).

- 1) Oxyde cuivrique CuO pur.
- 2) Mélange synthétique de $Cu + 10\ 0/0\ CuO$ purs.
- 3) CuO réduit cathodiquement en cuivre
- 4) Cuivre réduit (échantillons 3 et 7) recuit sous vide à 215° .
- 5) Cuivre réduit (échantillon 3) conservé 3 semaines à température ordinaire.
- 6) Cuivre pur et Cu électrolytique ordinaire ($0,5\ amp./cm^2$).
- 7) Cuivre déposé électrolytiquement sous $10\ amp./cm^2$.
- 8) Mélange synthétique $Cu + 10\ 0/0\ Cu_2O$ purs.
- 9) Oxyde cuivreux Cu_2O pur.

chlorhydrique onéreuse; c'est pourquoi nous avons orienté nos recherches vers la désulfatation en milieu basique.

Nous avons vu, dans un chapitre précédent, que la réduction du sulfate de plomb s'effectuait avec un excellent rendement en milieu sodique. Malheureusement le plomb est un peu soluble dans la soude et à la réduction du solide s'ajoute un dépôt électrolytique de plomb non adhérent.

Le carbonate de sodium, au contraire, permet une réduction sans mise en solution de plomb. Le rendement de réduction est par contre plus faible, et d'autant plus faible avons-nous vu que le carbonate de sodium était plus concentré.

Pour ne pas opérer dans une solution trop peu conductrice du courant, et pour augmenter le rendement, nous avons utilisé une solution de carbonate de sodium M/5 à laquelle nous avons ajouté un volume égal de soude N/10. Dans ces conditions, le plomb ne passe pas en solution et le rendement de réduction est considérablement amélioré comme le montrent les résultats du tableau 21.

Ces résultats que l'on pourra comparer à ceux du tableau 16, sont relatifs à la même quantité de plomb réduit — soit 100 mg. nécessitant théoriquement le passage de 93,4 coulombs.

TABLEAU XXI

Réduction de SO_4Pb . Milieu : CO_3Na_2 : 0,2 M + NaOH : 0,1 N — I : 0,050 A								
Coulombs .	3	12	27	45	75	90	96	99
R ^t Far . .	0,95	0,97	0,98	0,99	0,99	0,985	0,94	0,91

Rendement de l'opération — La désulfatation s'opère avec un bon rendement, pratiquement égal à celui obtenu lors de la réduction du sulfate pur, et le dégagement d'hydrogène ne se manifeste qu'en fin d'opération. Toutefois, comme les plaques sont inégalement sulfatées, nous continuons l'opération pendant une durée environ double du temps théorique.

Efficacité de la désulfatation. — Si les plaques sulfatées étaient en bon état physique (les plaques cassées ou désagrégées sont irréparables), elles présentent après désulfatation l'aspect de plaques neuves. La figure 12 nous montre l'aspect d'un fragment de plaque négative très sulfatée au cours de sa réduction. Une cassure de la plaque

montre que la réduction est totale, même au cœur des parties les plus sulfatées.

Un examen comparé de la charge de deux plaques négatives identiques, l'une sulfatée, l'autre régénérée, est concluant.



Fig. 12. — Cliché d'un fragment de plaque négative sulfatée en cours de désulfatation.

Chargeons de façon identique, en regard d'une même plaque positive, chacune de ces plaques et faisons leur débiter le même courant : alors que l'intensité fournie par la première plaque tombe rapidement au $1/10$ de la valeur initiale, l'intensité débitée par la seconde

reste remarquablement constante : sa charge est comparable, sinon supérieure à celle d'une plaque neuve. Il en est de même pour la différence de potentiel prise aux bornes en circuit ouvert : elle passe de 2,1 volts à 1,6 volt pour la première plaque alors qu'elle ne passe que de 2,2 volts à 2,05 volts après trois heures de décharge pour la seconde.

B) RÉCUPÉRATION DU PLOMB DE PLAQUES INUTILISABLES ET DE BOUES DE FOND DE BACS D'ACCUMULATEURS (32). — Suivant le même principe, il est possible de récupérer tous les déchets de plomb : débris de plaques et boues sulfatées, par une simple réduction électrolytique, en milieu alcalin : carbonate de sodium M/2 plus soude N/10 par exemple. La mousse de plomb obtenue peut être fondue en lingots par la suite.

Une telle opération permet d'éviter les traitements thermiques toujours onéreux quand il s'agit de réduire du sulfate de plomb.

Le rendement électrique de l'opération ainsi que le rendement en plomb récupéré sont de l'ordre de 95 o/o.

2) Propriétés du métal réduit électrolytiquement. — Les métaux réduits sont très poreux du fait qu'après réduction, ils conservent sensiblement le volume du corps initial. Nous pouvons d'autre part, les obtenir sous un état très pulvérulent en partant de corps finement broyés.

Nous citerons deux applications :

A) FABRICATION DE PLAQUES D'ACCUMULATEURS AU PLOMB A GRANDE CAPACITÉ (33). — Des essais de charge effectués sur des plaques sulfatées régénérées suivant la méthode vue plus haut, ont montré que, d'une manière générale, et à condition qu'elles soient en bon état, leur capacité était au moins égale à celle de plaques neuves, et dans de nombreux cas, supérieure de 10 à 20 o/o. Ainsi le fait d'avoir subi une sulfatation, même poussée, ne nuit pas, et même améliore, dans une certaine mesure, la qualité de plaques d'accumulateurs.

Nous avons trouvé une application de ce phénomène dans la préparation des plaques d'accumulateurs au plomb, volontairement sulfatées puis retransformées en plomb pur par désulfatation en bain basique.

Sachant que 14,6 g. de plomb correspondent à 15,75 g. de litharge et à 21,4 g. de sulfate de plomb, nous avons pour cela emporté de petites grilles (6 × 5 cm.) avec les mélanges suivants :

1) 100 o/o PbO	— soit 15,75 g. PbO
2) 75 o/o PbO + 25 o/o SO ₄ Pb	11,81 g. PbO + 5,35 g. SO ₄ Pb
3) 50 o/o PbO + 50 o/o SO ₄ Pb	7,87 g. PbO + 10,70 g. SO ₄ Pb
4) 25 o/o PbO + 75 o/o SO ₄ Pb	3,94 g. PbO + 16,05 g. SO ₄ Pb.

Ces mélanges sont calculés de façon à ce qu'après réduction, le poids de plomb pur soit le même dans tous les cas, soit 14,6 g. par plaque.

Ces mélanges finement broyés et mélangés servent à former une pâte consistante par l'adjonction de 10 o/o de solution aqueuse de divers produits : eau pure, acide sulfurique N, glycérine à 2 o/o, acétate d'ammonium à 2 o/o (solubilise en partie SO_4Pb) et de la soude N/20.

C'est avec la soude N/20 que l'ensemble des mélanges fournit les pâtes qui font le mieux prise après séchage à l'air. La présence de sulfate de plomb favorise nettement la prise et remplace avantageusement les différentes charges inertes qu'emploient certains constructeurs (sulfate de baryum, pierre ponce, etc.).

Une fois empâtées, les plaques sont soumises à une désulfatation réductrice sous 0,5 ampère jusqu'à ce qu'elles soient amenées à l'état de plomb pur.

L'électrolyse est alors continuée successivement dans de l'eau pure pour le lavage, dans de l'acide sulfurique 4 N puis 10 N où les plaques négatives acquièrent leur charge totale.

Une fois chargées, ces plaques sont déchargées en les faisant débiter sur un rhéostat, en regard d'une plaque positive de grande capacité.

Nous opérons cette décharge sous une intensité constante de 0,1 ampère, jusqu'à ce que la différence de potentiel aux bornes tombe à 1,85 volt. Après plusieurs charges et décharges successives la capacité des plaques négatives formées à partir des divers mélanges garde une valeur constante.

Nous notons, en même temps que la durée de décharge, la tension aux bornes des plaques en circuit ouvert et en circuit fermé, soit V_0 et V_F .

Dans le tableau 22, nous indiquons les tensions en début et en fin de décharge. Par $N^{\text{ième}}$ charge, nous entendons la charge à partir de laquelle la capacité de la plaque reste constante.

— *Décharges comparées des différentes plaques négatives.* — Portons en ordonnées la capacité des plaques après N décharges en fonction du pourcentage de sulfate de plomb introduit dans les plaques (fig. 13).

Nous figurons par une flèche les capacités extrêmes entre la 1^{re} et la $N^{\text{ième}}$ charge (la $N^{\text{ième}}$ charge étant représentée par la pointe de la flèche). Nous constatons que les points figuratifs s'alignent très sensiblement sur une droite.

Intérêt de cette méthode.

1) Possibilité d'accroître la capacité d'une batterie d'accumulateurs pour un poids de plomb ou, ce qui revient au même, diminuer le poids de plomb pour une batterie de capacité donnée.

TABLEAU XXII

Substance d'empâtage	Nombre de charges	Temps de décharge (heures)	Capacité (Amp./heure)	V ₀	V ₀	V _F	V _F
				début	fin	début	fin
PbO pur	1	10	1,00	2,32	1,90	2,28	1,85
	2	11	1,10	2,31	1,89	2,26	1,84
	n=5	12 h. 10	1,22	2,32	1,89	2,27	1,84
25 o/o SO ₄ Pb	1	14 h. 15	1,425	2,32	1,88	2,26	1,85
	2	15	1,50	2,33	1,89	2,27	1,85
	n=4	15 h. 15	1,525	2,34	1,87	2,28	1,84
50 o/o SO ₄ Pb	1	17 h. 30	1,75	2,33	1,88	2,25	1,84
	2	17 h. 35	1,76	2,33	1,89	2,26	1,85
	n=3	17 h. 35	1,76	2,32	1,90	2,25	1,85
75 o/o SO ₄ Pb	1	23 h. 45	2,375	2,32	1,89	2,28	1,84
	2	22	2,20	2,35	1,90	2,28	1,85
	n=6	20 h. 48	2,08	2,33	1,90	2,27	1,85

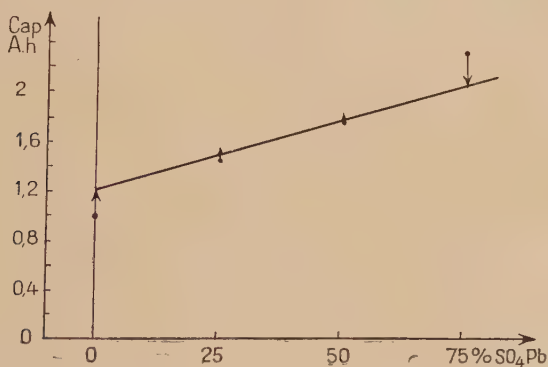


Fig. 13. — Capacité de plaques négatives en fonction de leur teneur en sulfate de plomb.

2) Possibilité d'obtenir des batteries dont la capacité est au maximum dès la première charge.

3) Les plaques ainsi préparées sont très poreuses, et de ce fait, il est possible de leur faire débiter une grande intensité, résultat très intéressant pour les batteries de démarrage par exemple.

Explication du phénomène. — Le plomb réduit par arrachement de l'anion SO_4^- à l'état solide, conserve très sensiblement le même volume que le sulfate dont nous étions partis, et de ce fait le plomb obtenu est très poreux ⁽¹⁾. Sa surface active, en contact avec l'électrolyte, est très grande ce qui lui confère des qualités exceptionnelles du point de vue capacité électrique et possibilité de fournir une grande quantité de courant instantanée.

Le degré de porosité d'un corps, connaissant sa densité vraie D et sa densité apparente d , s'exprime par :

$$P = \frac{D - d}{D}$$

La densité apparente d'un corps réduit qui garde le volume de la substance de base, sera en première approximation égale à celle de cette substance. Ainsi la densité vraie du plomb est 11,4, celle de la litharge : 9,5, et celle du sulfate de plomb : 6,2.

Suivant que l'on parte de litharge ou de sulfate de plomb, le degré de porosité du plomb réduit sera environ :

$$P = \frac{11,4 - 9,5}{11,4} = 0,167 \quad \text{ou} \quad \frac{11,4 - 6,2}{11,4} = 0,455.$$

Nous pouvons exprimer la porosité des plaques empâtées avec les divers mélanges, en connaissant la densité de ces derniers.

Un mélange comportant :

a o/o de PbO de densité $d_1 = 9,5$

et :

b o/o de SO_4Pb de densité $d_2 = 6,2$

aura une densité :

$$d = \frac{\frac{a+b}{\frac{a}{d_1} + \frac{b}{d_2}}} \times 100 = \frac{100d_1 d_2}{ad_2 + bd_1}$$

Voici, groupées sous forme de tableau, les densités (d), porosités (P), capacités à la première charge (Q_1) des différentes plaques, et les valeurs du rapport Q_1/P pour les différents mélanges :

(1) Au cours des premières charges il doit cependant se produire une légère contraction qui tend vers une valeur-limite, parallèlement à la diminution de capacité constatée par de hautes teneurs en sulfate de plomb.

TABLEAU XXIII

Composition des mélanges	<i>d</i>	P	$\frac{Q_1}{\text{Amp./heures}}$	$\frac{Q_1}{P}$
PbO pur	9,5	0,167	1,00	5,9
75 o/o PbO + 25 o/o SO ₄ Pb	8,4	0,263	1,425	5,5
50 o/o PbO + 50 o/o SO ₄ Pb	7,5	0,342	1,75	5,2
25 o/o PbO + 75 o/o SO ₄ Pb	6,8	0,404	2,375	5,9

La constance du rapport Q_1/P montre clairement la liaison qui existe entre la porosité d'une plaque et sa capacité.

N. B. — Pour augmenter la porosité des plaques, nous aurions pu évidemment faire appel à d'autres sels que le sulfate de plomb, mais il se trouve qu'il soit l'un des sels de plomb courants qui aient la plus faible densité. Il fournit donc, après réduction, les plaques les plus poreuses. D'autre part, ce sel est très insoluble et la facilité avec laquelle il fait prise pour donner une pâte dure peu friable à l'eau, le rend particulièrement apte à servir de matière première à l'empâtage des plaques d'accumulateurs.

B) PROPRIÉTÉS CATALYTIQUES DES MÉTAUX RÉDUITS ÉLECTROLYTIQUEMENT. — La porosité des métaux réduits à froid rend ces derniers susceptibles de propriétés catalytiques intéressantes. Une étude, même sommaire, des divers métaux étudiés dépasserait le cadre de nos recherches. Nous citerons simplement l'action catalytique du fer sur la décomposition de l'oxyde de carbone à haute température, d'après les recherches de M. Fleureau au Laboratoire de Chimie de l'Ecole des Mines (34).



L'oxyde de carbone chauffé jusqu'à 1200° en l'absence de catalyseur ne se décompose pas. Par contre, la présence de fer, nickel ou cobalt, même en très faible quantité (1/10 de milligramme) mais seulement à l'état métallique, catalyse cette décomposition.

L'appareil utilisé (35) (36), permet d'enfermer et de faire circuler une quantité connue de gaz sur le catalyseur. Le gaz carbonique formé est absorbé sur de la potasse. L'évolution de la réaction est suivie par la mesure de la pression du gaz résiduel. Nous avons toujours opéré dans les mêmes conditions : loi de chauffe linéaire, 250° à l'heure ; même quantité de fer, 10 mg.

Les catalyseurs ont été préparés par réduction par l'hydrogène d'oxyde de fer Fe₂O₃, à différentes températures depuis 1200° jusqu'à 275° où l'on obtient du fer pyrophorique.

La comparaison des courbes 2, 3 et 4 montre que la décomposition de CO est d'autant plus rapide que le catalyseur a été préparé à plus

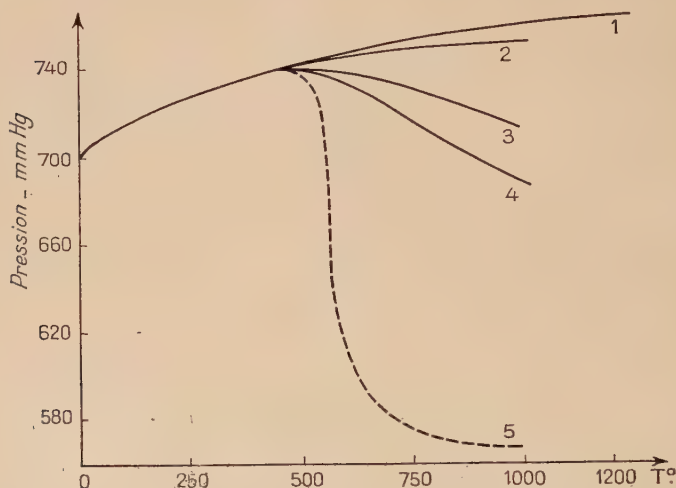


Fig. 14. — Dilatation de CO (sans décomposition) (1); dilatation de CO (avec décomposition) en présence de fer réduit à 1200° (2), 1000° (3), 275° « pyrophorique » (4) et de fer réduit électrolytiquement (5).

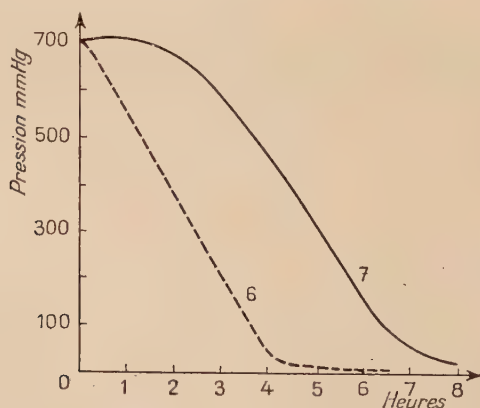


Fig. 15. — Décomposition isotherme de CO à 500° sur le fer réduit électrolytiquement (6); sur le fer réduit à 1000° (7).

basse température. Toutefois, les différences de vitesse de réaction sont faibles.

C'est à la suite de ces résultats que nous avons utilisé le fer réduit

obtenu par voie électrolytique à la température ordinaire dans une solution diluée de soude.

Ce fer, utilisé comme catalyseur, provoque, entre 450° et 600°, une décomposition beaucoup plus rapide (courbe 5) que le fer obtenu habituellement par voie thermique, même pyrophorique. Elle ne commence, en effet, qu'à 450° comme dans les autres cas et au-delà de 600°, la vitesse de la réaction est également comparable à celle des autres essais.

En opérant à une température constante (500°), la décomposition est immédiate et pratiquement totale après 4 heures (courbe 6), alors

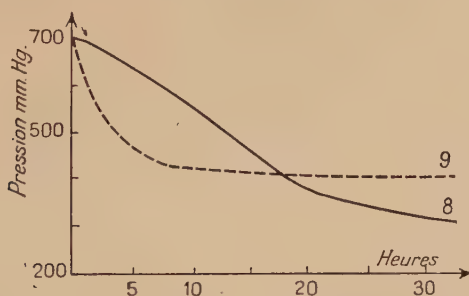


Fig. 16. — Décomposition isotherme de CO à 745° sur le fer réduit électrolytiquement (9) ; sur le fer réduit à 1000° (8).

qu'avec le fer réduit par voie normale, la décomposition est beaucoup plus lente et est précédée d'une longue période d'induction (courbe 7).

A température constante supérieure à 600°, par exemple 745°, la vitesse de décomposition diminue et le fer réduit électrolytiquement perd peu à peu ses propriétés, à tel point qu'après 6 heures la réaction devient même plus lente qu'avec le fer réduit à 1000° (courbes 8 et 9).

Le fer réduit électrolytiquement à basse température apparaît donc comme un catalyseur remarquable à condition de limiter son emploi à 600° environ. Nous expliquons la perte de ses propriétés catalytiques à haute température par un phénomène de frittage d'autant plus marqué que le fer était initialement sous un état plus divisé. Ce fait avait déjà été constaté par Sauerwald à 580° pour la poudre de fer obtenue par réduction thermique dans l'hydrogène (37).

En outre, le fer préparé électrolytiquement par réduction à basse température est peu oxydable à l'air, donc d'un emploi plus facile.

3) Mise en liberté de l'anion d'un sel insoluble. — Le procédé peut présenter de l'intérêt lorsqu'on dispose d'un composé naturel facile-

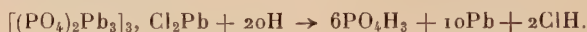
ment réductible par l'hydrogène électrolytique, ou encore quand il est possible de préparer facilement un composé réductible à partir d'une substance naturelle ou peu coûteuse.

C'est cette dernière méthode que nous emploierons pour solubiliser les ions PO_4^{--} de phosphates tricalciques naturels, par l'intermédiaire du chlorophosphate de plomb $[(\text{PO}_4)_2\text{Pb}_3]_3$, Cl_2Pb .

MM. Jolibois et Chaudron (38) ont montré que le chlorophosphate de plomb pouvait être très aisément préparé par agitation de quantités stœchiométriques de phosphate tricalcique et de chlorure de plomb dans de petites quantités d'eau acidulée à l'acide chlorhydrique à température ordinaire.

Des études ultérieures (35) (39) ont montré que ce composé était très facilement réductible par l'hydrogène à température relativement basse (300°).

La réaction de réduction électrolytique globale peut se résumer par l'équation suivante :

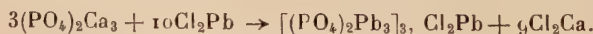


Le plomb est récupéré sous forme de mousse d'où il est aisé de le faire repasser à l'état de chlorure sous l'action du chlore anodique dégagé au cours de la réaction (la réduction se fait en milieu ClH ou $\text{ClH} + \text{ClK}$). Quant à l'acide phosphorique, il peut être isolé par distillation ou par cristallisation sous forme de phosphate de potassium soluble suivant que la réduction a été menée en milieu acide pur ou chlorure de potassium acidifié.

Toutes les opérations se passent à température ordinaire et la seule énergie requise est fournie par le courant électrique, qui est utilisé avec un excellent rendement.

A) PRÉPARATION DU CHLOROPHOSPHATE DE PLOMB. — Les conditions optima de formation de ce produit ne sont pas décrites dans la littérature chimique (38); nous en avons donc entrepris l'étude, d'abord avec des produits purs; pour délimiter le problème, puis avec des produits naturels.

1) *A partir de produits purs.* — L'équation de réaction s'écrit :



Pour préparer 100 g. de chlorophosphate de plomb, nous devons partir de 34,32 g. de phosphate tricalcique, 102,60 g. de chlorure de plomb, et il doit passer 36,83 g. de chlorure de calcium en solution si la réaction est complète. Seul, le chlorure de calcium est d'ailleurs soluble dans cette réaction.

Nous agitions les produits en présence d'exactly 500 cm³ d'eau (acidulée ou non), dans une fiole Borel garnie de billes de verre.

L'évolution de la réaction est suivie en effectuant des prises de 5 cm³ de la solution aqueuse après décantation de quelques minutes.

Sur ces prises d'essai, nous effectuons les dosages suivants :

Pb⁺⁺ passé en solution : par le chromate de plomb
 PO_4^{---} » » : par colorimétrie
 Ca⁺⁺ » » : par l'oxalate de calcium

et nous rapportons à 500 cm³ en ayant soin de tenir compte des produits solubles prélevés au cours des prises précédentes.

Sachant que 100 g. de chlorophosphate de plomb correspondent à la mise en solution de 36,83 g. de chlorure de calcium ou 18,60 g. de CaO, le pourcentage de chlorophosphate formé s'exprimera par :

$$\frac{P \times 100 \times 100}{18,6} \text{ o/o.}$$

Si P est le poids de chaux dosée dans la prise de 5 cm³.

Dans les essais qui suivent, nous étudierons l'effet de la calcination du phosphate tricalcique et celui du pH de la solution. Nous chercherons à nous placer dans les conditions optima, à savoir :

— Réaction complète : maximum de calcium en solution, minimum de plomb et de phosphore en

solution.

— Réaction rapide : elle sera considérée comme terminée quand la quantité des produits dosés n'aura pas varié dans deux essais faits à 24 heures l'un de l'autre.

Nous avons effectué quatre séries d'expériences, les résultats complets en sont indiqués dans les tableaux 24, 25, 26 et 27.

Nous notons les pourcentages de calcium et de phosphore (exprimés en CaO et P₂O₅) passés en solution ; pour le plomb nous n'indiquons que des évaluations désignées par des lettres :

A = appréciable F = faible
 T = traces insignifiantes N = nul

TABLEAU XXIV

(PO ₄) ₂ Ca ₃ calciné. Milieu : eau pure pH en fin d'agitation : 4,8			
Temps d'agitation (heures)	Pb passé en solution	o/o CaO total passé en solution	o/o P ₂ O ₅ total passé en solution
2	A	51,0	0
4	A	57,5	0
6	F	58,3	0
24	F	58,4	0
96	F	59,0	0
120	F	59,5	0
200	F	59,9	0
1 200	F	59,9	0

TABLEAU XXV

(PO ₄) ₂ Ca ₃ non calciné — Milieu ClH : 0,05 N pH en fin d'opération : 3			
Temps d'agitation (heures)	Pb en solution	o/o CaO en solution	o/o P ₂ O ₅ en solution
1	F	79,6	0,2
2 1/2	T	82	traces
5	N	84,4	0
8	N	86	0
24	N	86,2	0
48	N	87,6	0
96	N	87,6	0
168	N	87,6	0

TABLEAU XXVI

TABLEAU XXVII

(PO ₄) ₂ Ca ₃ calciné. Milieu ClH : 0,15 N pH en fin d'agitation : 1,5				(PO ₄) ₂ Ca ₃ non calciné. Milieu ClH : 0,3 N pH en fin d'agitation : 1,0			
Temps d'agitation (heures)	Pb en solution	o/o CaO en solution	o/o P ₂ O ₅ en solution	Temps d'agitation (heures)	Pb en solution	o/o CaO en solution	o/o P ₂ O ₅ en solution
1	T	22,3	19,1	1/2	N	41,5	20,0
4	N	28,5	21,6	1	N	51,0	22,8
7	N	42,0	20,4	2	N	65,4	26,4
16	N	56,2	12,2	4	N	89,9	19,9
20	N	62,8	8,1	8	N	92,9	14,4
50	N	89,7	4,1	24	N	93,8	14,0
96	N	91,6	2,8	48	N	95,0	13,8
120	N	95,0	2,0	72	N	95,1	12,6
168	N	95,1	1,8	96	N	95,4	12,2
216	N	95,4	1,8	168	N	95,5	11,8
				216	N	95,5	11,8

De ces résultats, nous pouvons tirer les conclusions suivantes :

1) La calcination du phosphate de calcium ralentit considérablement la vitesse de réaction (tableaux 24, 26). La calcination n'est donc pas une opération intéressante.

2) Une certaine concentration en acide chlorhydrique est nécessaire pour aboutir à un rendement intéressant de la réaction. Une trop

grande quantité de cet acide est cependant nuisible. Elle ralentit la réaction et solubilise une partie de l'acide phosphorique.

Pour relier ces différents phénomènes, nous proposons les explications suivantes : bien que les substances en présence soient insolubles, à la température ordinaire, la réaction ne peut se passer entre solides, mais entre ions, même en très faible partie solubilisés. Ainsi, la calcination du phosphate diminue sa solubilisation — la présence d'acide chlorhydrique diminue la solubilité du chlorure de plomb — ces deux causes ralentissent les réactions.

Dans l'eau pure, le pH de la solution (4,8) ne permet pas l'ionisation de la première acidité de l'ion PO_4^{--} , la réaction est limitée au-dessous des deux tiers de la réaction complète.

Les quantités de plomb et d'ions phosphoriques passés en solution, passent par un maximum dans les premières heures d'agitation, pour décroître régulièrement en même temps que se forme le chlorophosphate. L'acide chlorhydrique apparaît donc indispensable uniquement dans la mesure où il permet d'abaisser le pH de la solution en dessous de la première acidité de l'acide phosphorique ($pK_1 = 2,2$). Notons que par adjonction de 5 cm³ de ClH dans l'essai effectué en milieu eau pure, la formation de chlorophosphate limitée à 60 o/o monte rapidement à 95 o/o. Quand nous opérerons sur des produits naturels, l'acide chlorhydrique servira d'autre part à solubiliser de nombreuses impuretés (CO_3Ca , Fe, Al, etc.).

Deux expériences complémentaires nous ont montré que l'eau, même bouillante, ne décomposait pas le chlorophosphate de plomb et qu'à divers pH (entre 1 et 8), le chlorure de calcium ne réagissait pas sur lui pour donner une réaction d'équilibre.

2) *Préparation du chlorophosphate à partir de phosphates naturels.* — Le phosphate naturel dont nous disposons (fluorapatite du Maroc) a la composition suivante :

P_2O_5	=	33,7	o/o
CaO	=	54	»
Fe_2O_3	=	0,21	»
Al_2O_3	=	0,07	»
MgO	=	0,65	»
F	=	3,48	»
CO_2	=	3,0	»
H_2O	=	3,74	»
		<hr/>	
			= 98,85 o/o

et des traces de :



décelées par spectrographie.

Ce minerai contient un excès de calcium par rapport au phosphore,

aussi un simple dosage du calcium passé en solution ne nous permettra-t-il pas de suivre la formation du chlorophosphate.

Dans chaque série d'expériences, nous ferons deux essais parallèles menés dans des conditions identiques : mêmes réactifs, temps d'agitation égaux, etc., mais seul l'un d'eux comportera du chlorure de plomb. Sur chaque essai, nous doserons CaO et P_2O_5 passés en solution. Il sera alors aisé de déterminer la quantité de chaux passée en solution sous l'effet du chlorure de plomb, et par là de calculer la proportion de chlorophosphate formé. De plus, nous tiendrons compte de la quantité de CaO qui passe en solution en même temps que P_2O_5 (1 g. P_2O_5 correspond à 1,184 g. de CaO) et qui doit être retranché de la chaux totale dosée.

Dans ces essais, nous partons de 10 g. de phosphate naturel (correspondant à 7,33 g. de phosphate pur, par rapport au phosphore), auquel nous ajouterons suivant le cas, la quantité stœchiométrique de chlorure de plomb, soit 21,9 g.

Cette quantité de chlorure de plomb doit, théoriquement, libérer 3,97 g. CaO .

Aussi, lorsque nous trouverons qu'un poids P de chaux a été mis en solution sous l'action du chlorure de plomb, le rendement de formation du chlorophosphate sera-t-il de :

$$R^{\text{ chlorophosphate}} = \frac{P \times 100}{3,97} \text{ o/o.}$$

Nous avons fait quatre séries d'expériences en agitant les solides, successivement dans 200 cm³ des liquides suivants : eau pure — ClH 0,05 N — 0,10 N et 0,15 N, en notant chaque fois le pH en fin d'agitation. Dans aucun cas nous n'avons employé de phosphates calcinés.

TABLEAU XXVIII

TABLEAU XXIX

Milieu : H_2O pure pH en fin d'agitation : 4,3				Milieu : ClH : 0,05 N pH en fin d'agitation : 3,85			
Temps d'agitation (heures)	Pb en solution	o/o P_2O_5 en solution	o/o Chloro-phosphate formé	Temps d'agitation (heures)	Pb en solution	o/o P_2O_5 en solution	o/o Chloro-phosphates formé
1	A	traces	3,0	1 1/2	F	traces	41,4
3	F	»	5,0	7	F	»	45,5
8	F	»	6,1	24	T	»	51,6
24	F	»	9,1	43	T	»	53
48	F	»	10,9	120	T	»	54,7
120	F	»	13,1	192	T	»	55,6
500	F	»	17,2				

TABEAU XXX

TABEAU XXXI

Milieu ClH : 0,10 N pH en fin d'agitation : 2,2				Milieu ClH : 0,15 N pH en fin d'agitation			
Temps d'agitation (heures)	Pb en solution	o/o P ₂ O ₅ en solution	o/o Chloro-phosphate formé	Temps d'agitation (heures)	Pb en solution	o/o P ₂ O ₅ en solution	o/o Chloro-phosphate formé
1	T	1,1	82,5	1 1/2	T	6,62	86
4	T	1,03	97,9	7 1/2	N	4,27	92,1
24	T	1,02	98,5	24	N	4,24	96
48	N	0,98	98,6	72	N	3,74	97,3

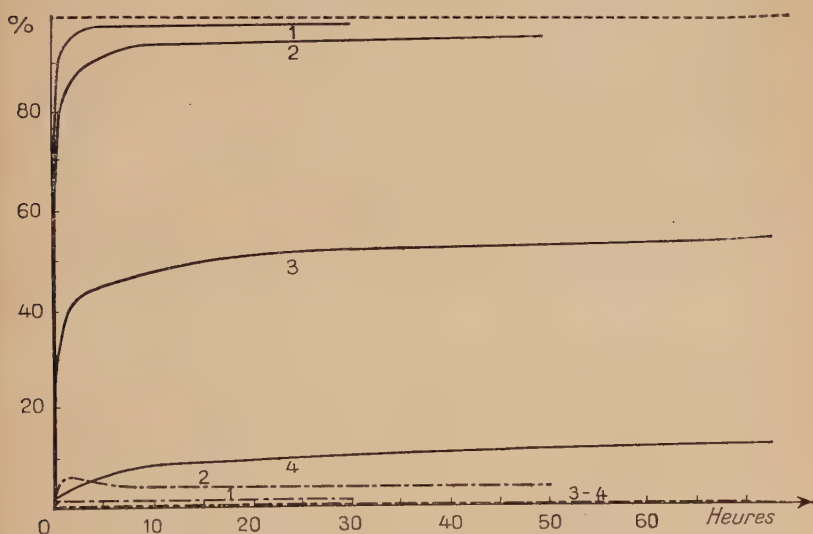


Fig. 17. — Formation de chlorophosphate de plomb à partir de phosphates naturels.

Courbe 1 : milieu ClH : 0,10 N. pH : 2,2
 » 2 » ClH : 0,15 N. pH : 1,7
 » 3 » ClH : 0,05 N. pH : 3,85
 » 4 » eau pure. pH : 4,3.

En traits pleins : o/o chlorophosphate formé. En pointillés : o/o P₂O₅ en solution.

Nous aboutissons aux mêmes conclusions que dans les essais effectués avec un phosphate pur, avec réactions plus rapides et ren-

dements supérieurs cependant. La nécessité d'opérer à un pH convenable est particulièrement nette, tant pour le rendement élevé de la préparation que pour éviter le passage d'éléments précieux (P — Pb) en solution.

Aussi, la meilleure méthode de préparation du chlorophosphate de plomb, nous paraît-elle être de commencer l'agitation du phosphate et du chlorure de plomb dans une eau faiblement acidulée, puis d'ajouter de l'acide chlorhydrique par faibles quantités jusqu'à obtention d'un pH voisin de 2,2, valeur qui paraît optima.

B) DOSAGE DU PRODUIT OBTENU. ELIMINATION DES IMPURETÉS. — Le produit préparé en milieu ClH : 0,10 N titre environ 96 o/o de chlorophosphate de plomb, le reste est constitué par des impuretés insolubles du phosphate naturel. En particulier, la moitié du fluor environ (1,65 o/o contre 3,48 o/o) subsiste, certainement sous forme de fluorure de calcium. La majeure partie de ces impuretés a cependant pu être éliminée dans la solution chlorhydrique.

A cet effet, nous avons comparé les spectres d'émission dans l'arc électrique :

- du phosphate d'origine,
- du chlorophosphate de plomb obtenu,
- de l'extrait sec de la solution chlorhydrique.

D'une manière générale, nous constatons que tous les éléments étrangers sont en beaucoup plus faible quantité dans le chlorophosphate que dans le phosphate naturel ; par contre, ces éléments apparaissent sous une forme concentrée dans l'extrait sec de la solution chlorhydrique. En particulier Mg, Cr, Zn, V, Ba ont pratiquement disparu du chlorophosphate et Fe, Al, Si et Ca ne s'y retrouvent qu'en proportions minimales. Parallèlement, nous avons vu, dans le tableau 30, que le plomb et le phosphore étaient pratiquement absents de la solution chlorhydrique, ce que confirme du reste l'analyse spectrale.

C) RÉDUCTION CATHODIQUE DU CHLOROPHOSPHATE DE PLOMB. — La réduction de ce corps à anion complexe s'apparente à ce que nous avons appelé « Réductions Indirectes » au second chapitre.

Nous allons donc étudier le rendement de cette réduction en fonction de divers facteurs : le milieu (choix de l'électrolyte), sa concentration, la température, la densité de courant, la quantité de corps à réduire.

1) *Choix du milieu.* — Suivant que nous désirons recueillir de l'acide phosphorique ou un sel de cet acide, nous mènerons la réduction au sein d'une solution acide ou basique, voir saline.

Les acides les seuls intéressants sont évidemment ceux qui sont libérés au cours de la réduction, sinon nous introduirions des impu-

retés supplémentaires. Nous étudierons donc l'emploi des acides phosphorique et chlorhydrique.

Parmi les bases ou sels, nous porterons notre choix sur les composés du potassium : potasse et chlorure de potassium, ce qui aura l'intérêt de fournir des phosphates de potassium, sels très précieux comme engrais.

2) *Réduction en milieu acide phosphorique.* — Cette réduction, ainsi que la plupart des suivantes, porte sur 133 mg. de chlorophosphate de plomb, correspondant à 100 mg. Pb^{++} , nécessitant le passage théorique de 93,4 coulombs.

Nous avons opéré dans des solutions phosphoriques 2 N, N et 0,2 N.

Le chlorophosphate de plomb y est très peu réductible par l'hydrogène électrolytique bien que la réduction ne soit pas nulle (rendement faradique de l'ordre de 10 o/o).

TABLEAU XXXII

Rendements de réduction de 133 mg. chlorophosphate de Pb. Milieu : ClH							
Coulombs	6	18	48	72	96	102	120
ClH : 0,1 N 1 : 0,100 A T° : 20°	0,12	0,18	0,15	0,14	0,14	0,13	0,12 ...
ClH : 0,3 N 1 : 0,100 A T° : 20°	0,19	0,40	0,73	0,78	0,70	0,55	...
ClH : 0,5 N 1 : 0,100 A T° : 20°	0,95	0,96	0,98	0,99	0,93		
ClH : N 1 : 0,100 A T° : 20°	0,94	0,95	0,97	0,97	0,89	0,86	
ClH : 2 N 1 : 0,100 A T° : 20°	0,81	0,89	0,94	0,94	0,87	0,81	
ClH : 0,1 N 1 : 0,050 A T° : 20°	0,28	0,41	0,53	0,59	0,53	0,44	...
ClH : 3 N 1 : 0,100 A T° : 50°	0,79	0,92	0,97	0,96	0,86		

La réductibilité semble toutefois passer par un maximum, en fait très peu accusé, en fonction de la concentration du milieu en acide phosphorique.

Nous n'avons pas poussé plus à fond cette étude, le seul but que nous nous proposons étant de vérifier que la présence d'acide phosphorique n'empêchait pas la réduction de se poursuivre.

3) *Réduction en milieu chlorhydrique.* — Nous étudierons le rendement de réduction d'une quantité fixe de chlorophosphate en fonction de la concentration de la solution, de la température et de la densité de courant (tableau 32).

L'influence de la concentration de l'acide chlorhydrique apparaît donc prépondérante, comme elle l'était dans la réduction du sulfate de plomb. Fait curieux, le rendement de réduction croît avec la concentration jusqu'à la valeur de 0,5 N (nous avons fait des essais non mentionnés ici, aux concentrations 0,4 et 0,6 N où les rendements apparaissent inférieurs), puis décroît lentement pour de plus fortes concentrations.

Dans le but de montrer l'influence de la température et de la densité de courant sur le rendement de la réduction, nous nous sommes à dessein placés dans de mauvaises conditions de réduction (faible concentration en ClH). Comme prévu, nous constatons qu'un abaissement de la densité de courant et qu'une élévation de la température élèvent notablement le rendement de réduction. Ces opérations semblent toutefois de faible intérêt car dans un cas, la durée de l'expérience est allongée, et dans l'autre une partie, très faible il est vrai, du plomb passe en solution. Il paraît plus intéressant d'opérer à une concentration en acide sous une densité de courant convenable.

4) *Réduction en mélange acides chlorhydrique et phosphorique.* — Nous avons vu que dans un milieu acide phosphorique, la réduction s'effectuait avec un mauvais rendement. Dans le but d'étudier comment se comporte la réduction quand le milieu est déjà riche en produits de décomposition, par exemple lors de la réduction de grandes quantités de produits, nous avons étudié celle-ci dans le milieu ClH 0,5 N + PO_4H_3 0,5 N (avec une quantité double de produit (200 mg. Pb^{++})).

TABLEAU XXXIII

1 : 0,100 A. Milieu ClH + PO_4H_3 : 0,5 N — T° : 20°							
Coulombs	12	24	60	132	180	192	204
Rt Far.	0,50	0,74	0,90	0,95	0,97	0,93	0,80

Le rendement un peu faible au début, devient excellent puisque après passage de 20 coulombs, on ne note aucun dégagement d'hydrogène.

5) *Réduction en milieu basique (KOH).* — La réduction en milieu basique est intéressante car il se forme directement les chlorure et phosphate de potassium utilisés comme engrais. Malheureusement, les rendements de réduction ne sont pas très élevés. De plus, en milieu basique, le chlorophosphate de plomb a la fâcheuse tendance de former des suspensions très stables qui le font échapper à l'action de l'hydrogène. Le rendement s'en trouve d'autant abaissé.

TABLEAU XXXIV

I : 0,100 A. Milieu KOH.N — T° : 20°							
Coulombs	6	12	24	48	72	90	108
Rt Far.	0,88	0,93	0,85	0,67	0,52	0,45	0,38

6) *Réduction en milieu chlorure de potassium.* — L'emploi du chlorure de potassium en solution comme milieu de réduction permet d'utiliser un sel naturel de potassium où l'on substitue ainsi de l'acide phosphorique à du chlore, élément peu intéressant en agriculture. Le chlore se dégage à l'anode où il peut être recueilli.

Nous avons étudié l'influence de la température et de la concentration saline sur le rendement de réduction. Les mesures ont été effectuées sur la quantité déjà utilisée de chlorophosphate, soit 133 mg. (nécessitant le passage théorique de 93,4 coulombs).

TABLEAU XXXV

Rendement de réduction du chlorophosphate de plomb sous 0,100 A en milieu solution de ClK						
Coulombs	6	18	48	90	132	220
ClK : 4 M T° : 20° . .	0,41	0,49	0,42	0,32	0,28	0,22
ClK : M T° : 20°. . .	0,37	0,39	0,34	0,27	0,23	0,19
ClK : 4 M T° : 50° . .	0,47	0,49	0,41	0,34	0,30	0,26

Parmi les nombreuses expériences effectuées, nous en avons retenu trois qui montrent :

a) que le rendement de réduction est faible en milieu ClK pur ; du chlorophosphate reste en suspension stable et échappe à la réduction. Ce phénomène était d'ailleurs prévisible puisque le compartiment cathodique s'enrichit en potasse ;

b) que le rendement de réduction baisse en même temps que la concentration en chlorure de potassium. La solubilité du chlorure de potassium en présence de phosphate de potassium nous limite à la concentration 4 M ;

c) qu'une élévation de température n'augmente que très faiblement le rendement de réaction.

7) *Réduction en milieu ClH + ClK.* — La présence d'une suspension de chlorophosphate qui abaisse le rendement de réduction en milieu basique nous a incités à ajouter un peu d'acide chlorhydrique au chlorure de potassium. La solubilité de ce dernier sel en est cependant diminuée et nous sommes limités à une concentration 3 M en ClK.

Le principal problème est de déterminer la quantité minima d'acide chlorhydrique nécessaire à l'obtention d'un bon rendement.

TABLEAU XXXVI

Rendements de réduction de 133 mg. de chlorophosphate de plomb en milieu ClH + ClK. Température : 20°						
Coulombs	6	12	36	66	90	108
ClH : 0,4 N + ClK : 3 M I : 0,100 A.	0,89	0,94	0,98	0,985	0,94	0,82
ClH : 0,2 N + ClK : 3 M I : 0,100 A.	0,29	0,66	0,87	0,94	0,84	0,74
ClH : 0,1 N + ClK : 3 M I : 0,100 A.	0,24	0,65	0,89	0,83	0,71	0,63
ClH : 0,05 N + ClK : 3 M I : 0,100 A.	0,21	0,47	0,61	0,55	0,45	0,40
ClH : 0,1 N + ClK : 3 M I : 0,050 A.	0,69	0,83	0,94	0,95	0,80	0,71

De ces expériences, il ressort que le rendement est très acceptable pour une concentration en acide chlorhydrique supérieure ou égale à 0,1 N, puisque dans l'essai effectué à cette dernière concentration en acide, l'hydrogène ne se dégage à la cathode qu'au début et en fin de réaction. Le rendement est par ailleurs nettement amélioré par une diminution de la densité de courant.

D'autre part, pour une concentration donnée d'acide chlorhydrique, même faible, la présence de chlorure de potassium améliore très nettement le rendement de la réduction (comparaison entre les tableaux 35 et 36).

L'emploi du mélange $\text{ClH} + \text{ClK}$ apparaît donc comme la meilleure solution de la solubilisation des ions PO_4^{--} d'un phosphate naturel, en vue d'obtenir un phosphate de potassium.

8) *Influence de la quantité de produit à réduire sur son rendement faradique de réduction.* — Les expériences précédentes ont été effectuées pour déterminer les meilleures conditions de réduction. Il restait à voir comment se comporteraient de plus grandes quantités de produit, alors que le milieu est déjà riche en produit de décomposition.

Nous avons effectué de tels essais en milieu ClH 0,5 N et en milieu $\text{ClK} : 3 \text{ M} + \text{ClH} : 0,2 \text{ N}$ sur des quantités de dix à cinquante fois supérieures. Le rendement de réduction assez faible au début, devient excellent à partir du passage de 50 coulombs environ où le dégagement d'hydrogène est nul. Le rendement ne commence ensuite à baisser qu'en fin de réduction.

9) *Isolement et dosage des produits de réduction.* — Dans les réductions précédentes, la quasi-totalité du plomb se retrouve à l'état de mousse poreuse au contact de la cathode. Le liquide est recueilli et les divers éléments dissous y sont dosés.

Nous trouvons ainsi que plus de 90 o/o du phosphore du phosphate tricalcique s'y retrouve en solution sous forme d'acide phosphorique dans la réduction en milieu chlorhydrique, et sous forme de phosphate acide de potassium dans la réduction en milieu chlorure de potassium.

Après trois cristallisations fractionnées successives, nous avons trois lots de cristaux de sels de potassium où sont dosés Cl^- et P_2O_5 .

TABLEAU XXXVII

	o/o du Cl total	o/o du P_2O_5 total
Premier lot. . . .	30	3,9
Deuxième lot . . .	37,4	21,2
Troisième lot . . .	32,6	74,8

Nous voyons donc qu'il est ainsi possible d'enrichir le mélange en P_2O_5 , jusqu'à l'obtention du phosphate de potassium pur.

Ces résultats sont conformes à ce que l'on peut attendre de l'examen de la courbe représentative du système $PO_4H_2K - ClK - H_2O$ (40).

— Pour terminer, nous avons dressé un tableau (fig. 18) représentant les diverses opérations nécessaires à la solubilisation des ions PO_4^{---} , à partir du phosphate tricalcique.

Dans ce tableau, nous avons recyclé tous les produits formés au cours des opérations, le plomb en particulier, mais il est évident qu'il serait certainement plus intéressant de récupérer la mousse de plomb formée et de fabriquer le chlorure de plomb nécessaire à partir d'un minerai naturel suffisamment pur, la galène par exemple (41).

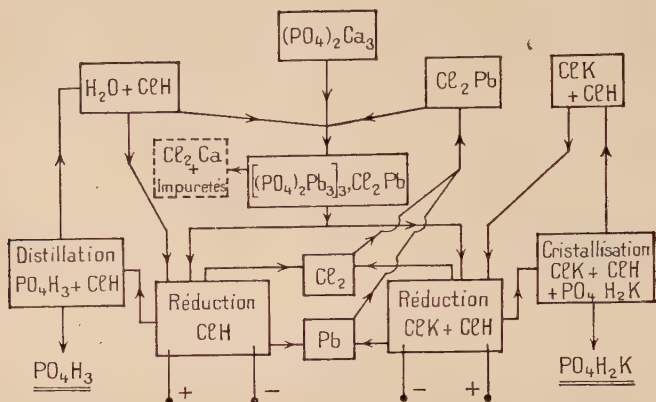


Fig. 18. — Ensemble des opérations de solubilisation des ions PO_4^{---} du phosphate tricalcique, par l'intermédiaire du chlorophosphate de plomb.

CONCLUSION

Les réductions électrolytiques de corps solides insolubles en phase aqueuse nous ont permis de mettre en évidence les points suivants :

1) Il est possible de réduire des oxydes et des sels métalliques sous l'action directe de l'hydrogène cathodique. Ces réductions effectuées sur la substance solide elle-même se font avec des rendements variables, soit directement avec les oxydes ou les sels à anions simples (chlorures, sulfures, etc.), soit indirectement avec réactions intermédiaires avec des sels à anions complexes (sulfates, carbona-

tes, etc.), mais dans la plupart des cas, nous aboutissons au métal pur.

Les rendements de réduction des oxydes sont en étroit rapport avec les rendements électriques du dépôt des métaux correspondants à partir d'un sel en solution; et les expériences effectuées en cours de ce travail mettent en évidence la possibilité de réduction d'oxydes intermédiaires dans le processus électrolytique, de dépôts métalliques.

2) Cette méthode de réduction met à notre disposition un moyen très doux, bien que très efficace, de préparer des métaux à température ordinaire, opération pratiquement irréalisable à partir des procédés chimiques classiques.

Les métaux obtenus, très poreux, constituent en quelque sorte une variété allotropique des métaux ordinaires puisque, dans certains cas, ils conservent en partie le réseau cristallin du composé à partir duquel ils ont été obtenus.

3) En raison même de leur porosité, les métaux préparés suivant cette voie, sont susceptibles de propriétés extrêmement intéressantes, propriétés catalytiques par exemple. Comme d'autre part les métaux réduits conservent fidèlement l'aspect de la substance d'origine, nous voyons qu'il est possible de les préparer à l'état de finesse désirée en partant d'un composé suffisamment broyé.

4) Enfin, toujours dans le domaine pratique, nous avons un mode d'élaboration de métaux ou de solubilisation de certains anions à partir de leurs composés ou minerais où la seule énergie nécessaire est fournie par le courant électrique.

(Laboratoire de Chimie
de l'École Nationale Supérieure des Mines de Paris).

BIBLIOGRAPHIE

- (1) BRUGNATELLI. — *Gehlens. Journ. f. Chem. u. Phys.*, 1806, **1**, 54.
- (2) RITTER. — *Denkschr. d. k. Akad. d. Wiss. Zu München.*, 1808, 201.
- (3) RUHLAND. — *Schweiger*, 1815, **15**, 417-418.
- (4) WÖHLER et BUFF. — *Ann. d. Chem.*, 1857, **103**, 218.
- (5) BECQUEREL. — *C. R.*, 1946, **22**, 781.
- (6) BECQUEREL. — *C. R.*, 1863, **56**, 237.
- (7) WEIGHTMAN. — *Phys. Chem.*, 1903, **7**, 18-28.
- (8) FICHTER et SCHAFFNER. — *Helv. Chim. Acta*, 1920, **3**, 869-872.
- (9) FISCHBECK. — *Zeit. Anorg. Ch.*, 1925, **148**, 97-129.
- (10) FISCHBECK et EINECKE. — *Zeit. Anorg. Ch.*, 1927, **167**, 21-30.
- (11) FISCHBECK et EINECKE. — *Zeit. Anorg. Ch.*, 1928, **175**, 341-342.
- (12) P. JOLIBOIS. — *C. R.*, 1942, **215**, 319-321.

- (13) P. JOLIBOIS. — *C. R.*, 1936, **202**, 400.
- (14) P. JOLIBOIS. — *C. R.*, 1936, **202**, 1496.
- (15) P. DE BECO. — *Thèse Paris*, 1939; *Mém. Bull. Soc. Chim.*, 1945, **12**, 779-808.
- (16) A. NICOL. — *C. R.*, 1946, **222**, 382-384.
- (17) A. NICOL. — *Thèse Paris*, 1947.
- (18) A. NICOL. — *C. R.*, 1945, **221**, 491.
- (19) P. JOLIBOIS et M. BERGES. — *C. R.*, 1947, **224**, 78.
- (20) M. DOMINE BERGES. — *Thèse Paris*, 1949.
- (21) P. JOLIBOIS. — *C. R.*, 1947, **225**, 1227.
- (22) BAGOTSKY et JOFA. — *C. R. Acad. Sci. URSS*, 1946, **53**, n° 5, 439-442.
- (23) P. JOLIBOIS et A. NICOL. — *C. R.*, 1946, **223**, 225.
- (24) P. JOLIBOIS. — *C. R.*, 1941, **212**, 981.
- (25) GLAZUNOV, STAROSTA et VONDRASEK. — *Z. Phys. Chem.*, A, 1939, **185**, 393.
- (26) P. JOLIBOIS et A. SANCELME. — *C. R.*, 1952, **234**, 1007-1009.
- (27) P. JOLIBOIS et SPRETER. — *C. R.*, 1949, **229**, 167-169.
- (28) P. JOLIBOIS. — *C. R.*, 1948, **226**, 1149.
- (29) E. M. MAHLA. — *Trans. Electrochem. Soc.*, 1940, **77**, 145-157.
- (30) VOZDIZHENSKIJ. — *Zh. Priklad. Chim. SSSR*, 1947, **20**, 818-822.
- (31) THON-KELEMEN-LING YANG. — *Plating. U. S. A.*, 1951, **38**, n° 10, 1055-1058.
- (32) Br. Fr. P. V. 618 687, 5-11-1951.
- (33) Br. Fr. P. V. 633 597, 11-8-1952.
- (34) B. FLEUREAU et A. SANCELME. — *C. R.*, 1952, **235**, 801-803.
- (35) P. JOLIBOIS et HUTTER. — *C. R.*, 1949, **228**, 1389.
- (36) P. JOLIBOIS et B. FLEUREAU. — *C. R.*, 1951, **232**, 1272.
- (37) SAUERWALD. — *Z. Elektroch.*, 1923, **29**, 79 et 1924, **30**, 176.
- (38) P. JOLIBOIS et G. CHAUDRON. — *C. R.*, 1931, **192**, 1650.
- (39) Br. Fr. 569 979, 1949.
- (40) ASKENASY et NESSLER. — *Z. Anorg. Chem.*, 1930, **189**, 322.
- (41) BAKER. — D. P. 259 153, 1911.

Bibliographie arrêtée en septembre 1952.

N.-B. — On trouvera un résumé de la partie théorique de ces travaux dans le rapport du Colloque International de l'Electrolyse tenu à Paris en 1952 (*J. Chim. Phys.*, 1952, **49**, nos 7-8, C. 117-122).

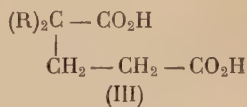
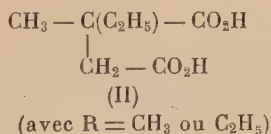
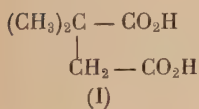
CONTRIBUTION A LA SYNTHÈSE ET A L'ÉTUDE PHYSICO-CHIMIQUE DE QUELQUES ACIDES SUCCINIQUES ET GLUTARIQUES $\alpha\alpha$ -DISUBSTITUÉS (*)

Par HENRI LE MOAL

INTRODUCTION

I. — ACIDES SUCCINIQUES ET GLUTARIQUES $\alpha\alpha$ -DISUBSTITUÉS

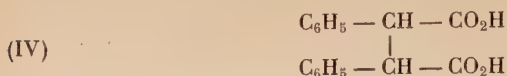
Lorsque nous avons commencé ce travail, les acides succiniques et glutariques $\alpha\alpha$ -disubstitués, cités dans la littérature chimique, étaient relativement peu nombreux. Certes, on connaissait depuis longtemps les acides $\alpha\alpha$ -diméthylsuccinique (I) et α -méthyl α -éthylsuccinique (II), les acides $\alpha\alpha$ -diméthylglutarique et $\alpha\alpha$ -diéthylglutarique (III) :



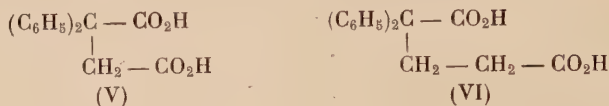
mais, la préparation et l'étude de leurs homologues ou de composés alcoylés analogues ne semblaient pas avoir tenté les chercheurs.

(*) Thèse soutenue pour le titre de Docteur ès Sciences le 11 décembre 1952 devant la Faculté des Sciences de l'Université de Paris.

De même, si l'acide $\alpha\beta$ -diphénylsuccinique (IV) :

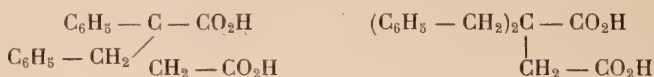


découvert en 1872, faisait dès les années suivantes, l'objet de nombreux travaux, son isomère, l'acide $\alpha\alpha$ -diphénylsuccinique (V), n'était isolé et étudié qu'en 1939, par F. Salmon-Legagneur (1).



A cette même date, outre l'acide (V), cet auteur indiquait, dans le cadre d'une étude générale des diacides $\alpha\alpha$ -disubstitués, la préparation et les propriétés de l'acide $\alpha\alpha$ -diphénylglutarique (VI).

Ainsi débutait au Laboratoire de Chimie de Rennes, une série de recherches qui devaient nous conduire, en 1949, à la préparation de l'acide α -phényl α -benzylsuccinique (2) et, en 1951, à celle de l'acide $\alpha\alpha$ -dibenzylsuccinique (3), de formules respectives :



Comme le fait remarquer très justement, F. Salmon-Legagneur, dans une note aux *Comptes rendus* (1) et dans une récente communication au Congrès des Sociétés Savantes (Rennes, 1951), il restait dans cette série de composés un vaste travail complémentaire à réaliser, en fait une lacune à combler.

L'intérêt d'une étude systématique de ces diacides carboxylés et de leurs principaux dérivés fonctionnels est en effet évident. Par leur constitution fortement dissymétrique, ils se présentent comme des matériaux de choix pour la solution de divers problèmes de structure et plus particulièrement pour une étude comparée de deux fonctions carboxylées, liées à des carbones très inégalement substitués.

Un tel intérêt ne pouvait échapper plus longtemps aux chimistes organiciens et tout récemment de nombreux acides succiniques et glutariques $\alpha\alpha$ -disubstitués ont été re préparés par des voies nouvelles ou isolés pour la première fois.

En 1949, Smith (4), J. P. Horwitz (5), puis en 1950, Cragoe, Robb et Sprague (6) réussissent, par condensation de l'acide cyanhydrique, sur les esters méthylène-cyanacétiques, de formule générale :



à préparer de nombreux composés du type :



qui, par hydrolyse, conduisent facilement aux acides succiniques α -disubstitués correspondants. Nous préciserons, dans la première partie, les méthodes utilisées par ces chercheurs. C'est en nous inspirant des travaux de Cragoe, Robb et Sprague, que nous avons pu, après de nombreux essais infructueux, préparer l'acide α -dibenzylsuccinique.

En 1950, également, F. Salmon-Legagneur isole l'acide α -phényl α -phénoéthylsuccinique (7) et en 1952, il prépare avec Mme Neveu plusieurs acides α -phényl α -alcoylglutariques (8).

Simultanément, en 1951, K. Hoffmann, E. Tagman et E. Sury préparent un certain nombre d'imides des acides α -phényl α -alcoylglutariques, en vue d'applications pharmaco-dynamiques (9).

Nous disposons donc actuellement d'un nombre relativement important d'acides succiniques et glutariques disubstitués, du type :



R et R' pouvant être des radicaux alcoylés ou aromatiques.

Il nous a paru dès lors intéressant d'étudier et de comparer les propriétés physico-chimiques et chimiques d'un certain nombre de ces diacides, en fonction de la nature des substituants et dans le but de préciser leur structure moléculaire. Telle a été l'idée générale et l'objet de ce travail.

II. — ÉTUDE DE LA STRUCTURE DES DIACIDES CARBOXYLIQUES A PARTIR DE LEURS CONSTANTES DE DISSOCIATION

Les formules de constitution des molécules organiques mettent en évidence certains radicaux et groupements fonctionnels à réactions caractéristiques. Mais elles ne présument en rien de leur configuration spatiale et électronique et elles fournissent ainsi peu de renseignements sur leur influence mutuelle. Or le comportement chimique de toute molécule est intimement lié à ces deux facteurs.

On sait que pour aborder efficacement le problème des propriétés, en liaison avec la structure, il est indispensable de faire appel à des grandeurs physiques, susceptibles de déterminations quantitatives, et qui devront permettre d'interpréter ces propriétés.

Ces grandeurs physiques sont diverses, mais leur choix est souvent suggéré par la nature même des composés à étudier. Dans le cas de diacides organiques, il est tout naturellement indiqué de porter ce

choix sur les constantes de dissociation. Celles-ci dépendent en effet, dans une large mesure, de la nature des substituants éventuels, exprimant la force d'acidité des groupements carboxyles et renseignent sur la réactivité de ces groupements fonctionnels. On verra qu'elles permettent, en outre, de calculer leur distance.

Une telle méthode, faisant appel aux constantes de dissociation, a été très largement utilisée, depuis déjà de nombreuses années, pour élucider des problèmes analogues. Nous citerons plus particulièrement les remarquables travaux de Ingold et Kane (10) sur les acides succiniques et glutariques $\alpha\beta$ et $\beta\beta$ -disubstitués, les travaux de Speakman (11) et plus récemment, ceux de Barton (12), etc.

Dans le cas des diacides symétriques, il est en effet possible de relier les constantes thermodynamiques de dissociation K_1 et K_2 à la distance r des groupements carboxylés, par la relation fondamentale :

$$(I) \quad \log_{10} \frac{K_1}{4K_2} = \frac{N_0 e^2}{2,30RTD_e r}$$

dans laquelle N_0 est le nombre d'Avogadro, e la charge électronique, R la constante des gaz parfaits, T la température absolue et D_e la constante diélectrique du milieu. La connaissance de K_1 et de K_2 fournit donc la valeur de r .

L'obtention de cette équation à partir de simples considérations électrostatiques et statistiques est classique, depuis les travaux de Bjerrum (13), Maxwell et Partington (14)...

Bien que la théorie de Bjerrum ne soit pas unanimement admise, les distances r calculées à partir de la relation (I) sont souvent en excellent accord avec celles données par les rayons X (15).

Le problème devient beaucoup plus délicat lorsqu'il s'agit de diacides dissymétriques. Une solution acceptable a été proposée par Barton en s'appuyant sur des considérations que nous développerons plus explicitement dans la seconde partie.

C'est en nous inspirant des travaux précédents que nous exposons, dans le présent mémoire, les résultats de nos recherches effectuées sur les diacides suivants et sur quelques-uns de leurs dérivés :

- I. — Acide succinique, acide de base.
- II. — Acide phénylsuccinique. Esters-acides méthyliques.
- III. — Acide benzylsuccinique.
- IV. — Acide $\alpha\alpha$ -diphénylsuccinique. Esters-acides méthyliques et éthyliques.
- V. — Acide α -phényl α -benzylsuccinique. Esters-acides méthyliques.
- VI. — Acide $\alpha\alpha$ -dibenzylsuccinique. Esters-acides méthyliques.
- VII. — Acide α -phényl α -phénoéthylsuccinique.
- VIII. — Acide $\alpha\alpha$ -diphénylglutarique. Esters-acides méthyliques.

L'étude simultanée des acides phényl- et benzyl-succiniques est justifiée par leur caractère d'acides de transition, entre l'acide succinique et les acides succiniques $\alpha\alpha$ -disubstitués choisis. Il était intéressant de suivre l'évolution des constantes de dissociation et des propriétés chimiques en passant du premier aux seconds.

L'ensemble de notre travail sera ainsi divisé en trois parties :

1^o Préparation des deux diacides α -phényl α -benzyl-succinique et $\alpha\alpha$ -dibenzyl-succinique et de leurs dérivés fonctionnels, qui n'avaient pas été signalés antérieurement à nos recherches.

2^o Exposé détaillé de la méthode utilisée pour la détermination des constantes de dissociation et examen critique des mesures effectuées sur les substances préparées.

3^o Interprétation des résultats ; considérations générales sur la structure moléculaire et le comportement chimique des diacides $\alpha\alpha$ -disubstitués.

PREMIÈRE PARTIE

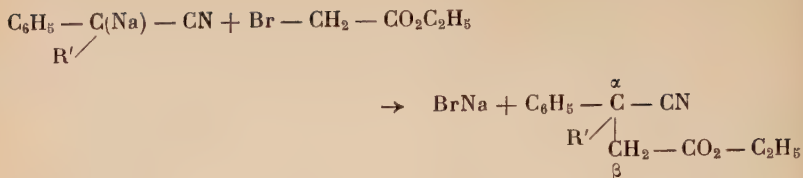
PRÉPARATION ET ÉTUDE DES ACIDES α -PHÉNYL- α -BENZYLSUCCINIQUE ET $\alpha\alpha$ -DIBENZYLSUCCINIQUE

Généralités. — Les acides succiniques α - et $\alpha\alpha$ -disubstitués du type :



R étant un radical alcoylé ou arylé, analogue ou différent de R', peuvent être préparés par de nombreuses méthodes synthétiques, dont la plupart sont aujourd'hui classiques. Nous retiendrons plus particulièrement les deux procédés qui nous ont permis d'obtenir les acides faisant l'objet de notre travail.

A. — PREMIÈRE MÉTHODE. — Elle consiste à partir du nitrile de formule $(C_6H_5)(R')CH - CN$. — Un tel composé possède un H à propriétés acides, mobile et remplaçable par un atome de sodium. Le dérivé sodé correspondant, condensé avec le bromo-acétate d'éthyle, conduit à un α -nitrile β -ester, suivant la réaction :



Il suffit ensuite de saponifier l' α -nitrile β -ester, pour aboutir au diacide cherché.

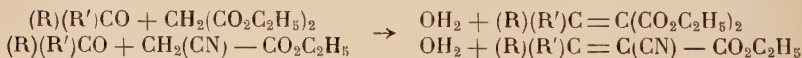
Si $\text{R}' = \text{H}$, on obtient l'acide phénylsuccinique et si R' est un radical quelconque, l'acide α -phényl α -(R')-succinique.

Cette méthode nous a permis d'obtenir, avec un rendement convenable, l'acide α -phényl α -benzylsuccinique. Mais il faut noter qu'elle n'est pas générale. Elle implique, en effet, la présence du radical aryle dans le nitrile de départ et conduit nécessairement à un diacide au moins une fois arylé.

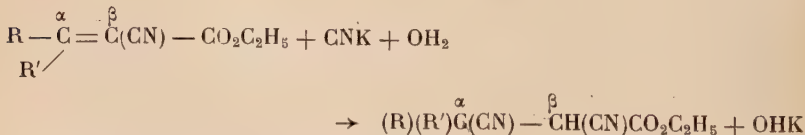
Une méthode analogue est applicable à la préparation des acides glutariques, homologues vrais des précédents. Il suffira, dans ce cas, de remplacer le bromo-acétate d'éthyle par son homologue supérieur le bromopropionate d'éthyle (1).

B. — DEUXIÈME MÉTHODE. — Elle peut être considérée comme une application des synthèses de Perkin, Claisen et Knoevenagel.

En principe, elle consiste d'abord à condenser les aldéhydes ou les cétones, en présence de catalyseurs appropriés, soit sur le malonate, soit sur le cyanacétate d'éthyle. Cette première phase peut être représentée par le schéma global suivant :



La condensation aboutit ainsi à des esters éthyléniques, maloniques ou cyanacétiques. Il suffit alors de traiter ces composés par le cyanure de potassium en milieu hydro-alcoolique. Le groupe nitrile de l'acide cyanhydrique se fixe sur le carbone α d'après la réaction :



Le dinitrile-ester, obtenu dans le cas envisagé, décarboxylé et saponifié, conduit, dans ces conditions, à un diacide du type succinique, α - ou $\alpha\alpha$ -disubstitué, suivant que R' est égal ou non à H :



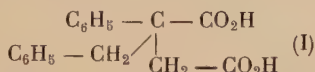
Cette synthèse à partir du malonate d'éthyle ou du cyanacétate d'éthyle, grâce aux récents travaux de Cope et de ses collaborateurs (16), grâce au choix judicieux des catalyseurs et à la facilité de son emploi, constitue la méthode par excellence pour la préparation de ces acides.

Elle nous a permis de préparer avec un très bon rendement l'acide $\alpha\alpha$ -dibenzylsuccinique (3).

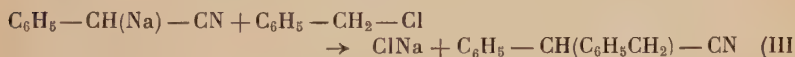
CHAPITRE PREMIER

PRÉPARATION DE L'ACIDE α -PHÉNYL α -BENZYLsuccinique ET DE SES PRINCIPAUX DÉRIVÉS

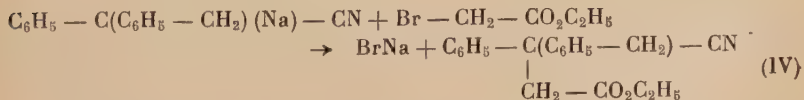
Nous avons adopté, pour la préparation de cet acide (I), un processus opératoire analogue à celui qui avait abouti à l'obtention de l'acide $\alpha\alpha$ -diphénylsuccinique (1).



Première phase. — Le cyanure de benzyle $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{CH}_2 - \text{CN}$ est transformé par l'amidure de sodium en dérivé monosodé $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{CH}(\text{Na}) - \text{CN}$ (II) qui, par condensation avec le chlorure de benzyle, conduit au phénylbenzylacétonitrile, suivant la réaction :

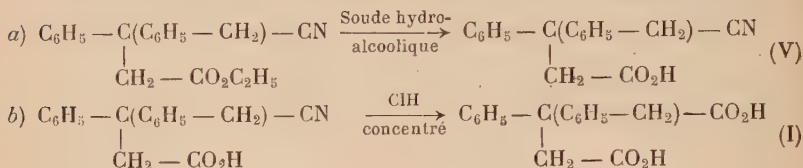


Deuxième phase. — Le composé (III) ainsi obtenu possède encore un H acide, et, par action de NH_2Na , est susceptible de donner un dérivé sodé. Celui-ci, condensé cette fois avec le bromoacétate d'éthyle, conduit à l' α -nitrile β -éthylester α -phényl α -benzylsuccinique (IV), suivant la réaction :



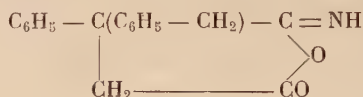
Troisième phase. — Le nitrile-ester (IV) est successivement saponifié par la soude hydro-alcoolique en donnant l'acide nitrile correspondant (V), puis par l'acide chlorhydrique concentré qui permet de

passer au diacide cherché. La saponification est représentée par les réactions suivantes :



Pour expliquer la facilité de la réaction (b), F. Salmon-Legagneur a émis dans le cas de l'acide α -diphénylsuccinique, l'hypothèse suivante :

La double substitution alcoylée ou arylée en α doit rapprocher sensiblement les deux groupements fonctionnels ; il est alors possible que l'action de l'acide chlorhydrique concentré sur (V) provoque la formation d'un produit intermédiaire cyclique à structure imine, qui aurait dans notre cas, la formule :



L'hydrolyse finale de ce composé serait alors relativement facile.

Cette hypothèse semble confirmée, comme nous le verrons, par certaines propriétés de (IV) et (V).

Partie expérimentale.

I. — Acide α -phényl α -benzylsuccinique.

Première phase. — Préparation du phénylbenzylacétonitrile (III) : $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{N}$.

Ce composé fut préparé pour la première fois par A. Meyer (17), par action de l'alcoolate de sodium en milieu alcoolique, sur le cyanure de benzyle, suivie d'une condensation du composé sodé ainsi obtenu, sur le chlorure de benzyle.

Dans nos premiers essais, nous avons opéré suivant la méthode indiquée par A. Meyer. Les rendements ont été faibles et dans les meilleures conditions n'ont pas dépassé 20 o/o.

La méthode comporte cependant un avantage ; l'alcoolate de sodium

ne donne pratiquement que le dérivé monosodé, qui conduit ainsi uniquement au composé (III), avantage que nous ne retrouverons pas avec l'amidure de sodium. Celui-ci fournit cependant des rendements bien supérieurs et c'est la raison pour laquelle nous l'avons utilisé dans toutes nos préparations ultérieures (17).

L'appareil utilisé comprend un ballon de 1 litre muni d'un réfrigérant ascendant, d'une ampoule à brome et d'un agitateur mécanique. Une soupape à mercure est adaptée au réfrigérant pour éviter toute rentrée d'humidité.

Le mode opératoire qui nous a donné, jusqu'à présent, le meilleur rendement a été ainsi conduit :

On place dans le ballon 20 g. d'amidure de sodium, soit environ $1/2$ molécule, que l'on recouvre de 250 à 300 cm³ de benzène anhydre, conservé sur sodium. A ce mélange, on ajoute, en totalité, 58 à 60 g. de cyanure de benzyle, fraîchement distillé. On chauffe alors progressivement au bain-marie sous agitation. La réaction se déclenche brutalement, aux environs de la température d'ébullition du solvant et il est nécessaire de prévoir un refroidissement énergique. Au bout d'un certain temps, la réaction devient régulière et on reprend le chauffage, jusqu'à non-dégagement de NH₃ (durée 1 h. $1/2$ à 2 h.).

La solution benzénique prend rapidement une coloration rouge brun qui s'accentue, coloration caractéristique des dérivés sodés arylés en solution.

A la solution précédente, légèrement refroidie, on ajoute progressivement par l'ampoule à brome 90 g. de chlorure de benzyle fraîchement distillé. Chaque addition provoque une vive réaction. L'addition terminée, on reprend le chauffage au bain-marie, toujours sous agitation, pendant 1 h. $1/2$ à 2 heures.

Le mélange refroidi est versé dans une ampoule à décantation, lavé par de l'eau pour éliminer le chlorure de sodium, puis par une solution de carbonate de sodium et enfin par de l'eau.

Après décantation, la solution benzénique est séchée sur du sulfate de sodium anhydre et filtrée. Le benzène est évaporé et le résidu soumis à la distillation fractionnée sous pression réduite : 15-17 mm. de Hg. Les résultats ont été les suivants :

33,6 g. : chlorure de benzyle (Eb. 92°), et cyanure de benzyle (Eb. 120°).

56 g. : phénylbenzylacétonitrile (Eb. 195° à 205°) (III).

18 g. : (205°-220°) mélange de (III) et de phényldibenzylacétonitrile, de formule : $(C_6H_5 - CH_2)_2C(C_6H_5) - CN$ (VI) C₂₂H₁₉N.

10 g. de (VI) entre 220°-230°.

Le produit (III) cristallise immédiatement et peut être recristallisé dans l'éthanol à 95°. Son point de fusion, pris au bain de Hg, a été trouvé identique à celui donné par A. Meyer, soit 57°-58°.

Le rendement en phénylbenzylacétonitrile est d'environ 54 o/o, compte tenu du cyanure de benzyle récupéré.

Dans cette préparation, nous avons également isolé le phényldibenzylacétonitrile (VI). Recristallisé dans l'éthanol à 95°, ce composé fond à 85°-86°.

Anal. : Calc. pour $C_{22}H_{19}N$ o/o : C, 88,89; H, 6,40; N, 4,71. — Tr. : C, 88,88; H, 6,56; N, 4,64.

Le dérivé disubstitué (VI) ⁽¹⁾ aura une tendance d'autant plus marquée à se former que l'amidure est en excès par rapport au cyanure de benzyle et que la température du milieu est élevée. C'est pour réduire, au minimum, la formation de ce dérivé que nous opérons avec le benzène comme solvant et que nous ajoutons en totalité le cyanure de benzyle au mélange benzène-amidure. Ce processus nécessite comme nous l'avons signalé, une réfrigération énergique au moment où se déclenche la réaction de sodation et par conséquent une surveillance très attentive de celle-ci.

Le rendement en (III) dépend dans une grande mesure de la qualité de l'amidure de sodium utilisé, qualité souvent variable.

Deuxième phase. — *Préparation de l' α -nitrile β -éthylester α -phényl α -benzylsuccinique ou ester éthylique β -cyano β -phényl β -benzylpropionique (IV) : $C_{19}H_{19}O_2N$.*

L'appareil utilisé est celui précédemment décrit. Le mode opératoire, qui nous a donné le meilleur rendement, a été réalisé de la façon suivante :

On place dans le ballon, 8 g. d'amidure de sodium (1/5 mol.) que l'on recouvre de 250 à 300 cm³ de benzène anhydre. A ce mélange on ajoute 30 g. de phénylbenzylacétonitrile sec.

Le mélange est porté à l'ébullition au bain-marie, sous agitation. Il se produit un vif dégagement de NH_3 et il est parfois nécessaire de refroidir et d'arrêter le chauffage. Lorsque la réaction redevient régulière, on reprend le chauffage jusqu'à non-dégagement de NH_3 , soit pendant une durée de 1 h. 1/2 à 2 heures.

La solution benzénique prend une coloration rouge brun, analogue à celle déjà signalée pour le cyanure de benzyle sodé.

A la solution chaude précédente on ajoute progressivement et avec précaution, 30 g. de bromo-acétate d'éthyle. Après addition totale, la réaction est achevée par un chauffage à reflux d'une durée de 1 h. 1/2 à 2 heures.

Le mélange, une fois refroidi, subit un traitement analogue à celui

⁽¹⁾ (VI) a déjà été préparé antérieurement à notre travail, sans être signalé dans la littérature chimique. Nous profitons de cette occasion pour donner ses constantes physiques.

indiqué dans la première phase. Le résidu est soumis à la distillation fractionnée sous la pression : 15-17 mm. de Hg.

Entre 225° et 232°, nous avons isolé une fraction de 8 g. d'où nous avons extrait après recristallisation dans l'éthanol à 95°, 6 g. du nitrile-ester cherché (IV).

Le nitrile-ester (IV) cristallise sous forme de très beaux cristaux, transparents, F : 61°-62° au bain de Hg.

Anal. : Calc. pour $C_{19}H_{19}O_2N$ o/o : C, 77,81 ; H, 6,48 ; N, 4,77. — Tr. : C, 77,66 ; H, 6,58 ; N, 4,65.

La préparation ainsi conduite donne un rendement en produit pur (IV) de l'ordre de 23 à 24 o/o, rendement calculé par opération et compte tenu des produits de départ récupérés. Mais, comme nous l'indiquons ensuite, le rendement de la synthèse peut être notablement augmenté, car l'isolement du nitrile-ester (IV) n'est pas indispensable. L'expérience nous a montré qu'il était plus avantageux de saponifier le nitrile-ester brut pour obtenir l'acide-nitrile (V). Dans les opérations suivantes nous avons toujours procédé ainsi.

Troisième phase. — Saponification des composés obtenus.

A) SAPONIFICATION DU NITRILE-ESTER BRUT. ACIDE NITRILE (V) : $C_{17}H_{15}O_2N$. — Par saponification ménagée, en milieu hydro-alcoolique, seule la fonction ester de (IV) est touchée. La fonction nitrile reste pratiquement inaltérée.

Le résidu, provenant de la deuxième phase, est chauffé à reflux avec 250 cm³ de soude hydro-alcoolique au 1/20 (50 parties d'alcool, 50 parties d'eau ; 50 g. de soude pure par litre, soit 1 g. dans 20 cm³ du mélange), pendant environ 1/2 heure.

Le mélange refroidi est versé dans un grand excès d'eau. Le phénylbenzylacétonitrile qui n'a pas réagi sur le bromo-acétate d'éthyle et éventuellement le nitrile ester (IV) non saponifié, précipitent. On épuise à l'éther l'insoluble et la solution aqueuse est acidifiée par l'acide chlorhydrique au 1/3. L'acide nitrile (V), brut, précipite sous forme d'une huile rouge qui cristallise au bout de 24 à 48 heures. Ce précipité est essoré, puis séché sur poreux.

En partant de 30 g. de (III), une telle opération nous a donné 21 g. d'acide nitrile sec, soit un rendement d'environ 56 o/o.

La solution étherée, après évaporation de l'éther laisse un résidu coloré en rouge, composé principalement du nitrile (III) de départ.

Celui-ci, recristallisé, servira pour une opération ultérieure (10 g.).

L'acide nitrile brut (IV) séché est alors purifié par cristallisations successives dans l'alcool à 60 o/o. Par ce processus, nous avons obtenu en définitive 12 g. d'acide nitrile (IV) pur, sous forme de

beaux cristaux translucides, fondant à 154° au bain de Hg, soit un rendement de 35 o/o environ, compte tenu du nitrile (III) récupéré.

Anal. : Calc. pour $C_{17}H_{15}O_2N$ o/o : C, 76,98 ; H, 5,66 ; M, 265. — Tr. : C, 76,75 ; H, 5,93 ; M, 266,5.

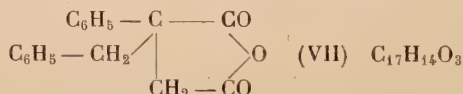
B) TRANSFORMATION DE L'ACIDE NITRILE (V) EN ACIDE α -PHÉNYL α -BENZYL-SUCCINIQUE (I) : $C_{17}H_{16}O_4$. — L'acide nitrile (V) est transformé quantitativement en diacide (I), par hydrolyse, au moyen de l'acide chlorhydrique concentré :

— 10 g. d'acide nitrile (V) sont chauffés à reflux, au bain de sable pendant 1 h. 1/2, avec 100 cm³ environ de ClH concentré. La transformation se fait de solide à solide. Le mélange hétérogène est versé dans un grand excès d'eau. Le précipité, essoré, lavé et séché est recristallisé dans l'alcool à 80 o/o. Le diacide pur est obtenu sous forme de petits cristaux brillants, fondant à 195°-196°.

Anal. : Calc. pour $C_{17}H_{16}O_4$ o/o : C, 71,83 ; H, 5,63 ; M, 284. — Tr. : C, 71,75 ; H, 5,54 ; M, 285,4.

On peut donc, d'après ces opérations, estimer à 30-35 o/o le rendement en diacide (I) cristallisé, fourni par cette méthode de préparation.

Anhydride α -phényl α -benzylsuccinique (VII). — Au diacide (I) précédent, correspond un anhydride monomoléculaire de formule :



Celui-ci est obtenu très aisément et quantitativement par action de l'anhydride acétique ou du chlorure d'acétyle, à l'ébullition, sur le diacide (I).

— 10 g. de diacide sont chauffés à reflux au bain de sable, pendant 1 heure, avec 80 à 100 cm³ d'anhydride acétique. Le mélange, refroidi, est versé dans un large excès d'eau. L'anhydride (VII) précipite et cristallise. Il est essoré et rapidement lavé par une solution étendue de carbonate de sodium, pour éliminer, éventuellement, le diacide non transformé, puis par de l'eau. Séché et recristallisé dans le tétrachlorure de carbone, l'anhydride se présente sous forme de beaux cristaux blancs, parfois feutrés : F = 109° au bain de Hg.

Anal. : Calc. pour $C_{17}H_{14}O_3$ o/o : C, 76,67 ; H, 5,30. — Tr. : C, 76,22 ; H, 5,56.

Cet anhydride (VII), condensé avec la résorcine, donne un produit solide brun, qui, en solution ammoniacale, possède une belle fluorescence verte, analogue à celle de la fluorescéine, mais dont le spectre en lumière de Wood est plus riche dans le violet.

II. — Principaux dérivés fonctionnels de l'acide α -phényl α -benzylsuccinique.

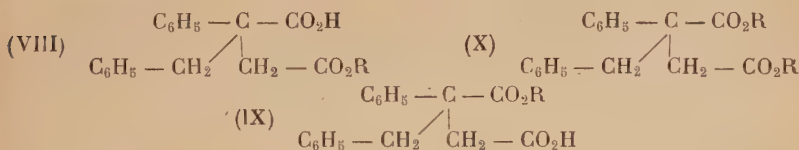
Ces dérivés s'obtiennent à partir des composés de base : acide (I), nitrile-ester (IV), acide nitrile (V) et anhydride (VII). Leur préparation est sensiblement analogue aux dérivés correspondants de l'acide $\alpha\alpha$ -diphénylsuccinique (18).

A. — ESTERS ACIDES ET DIESTERS

En raison de la forte dissymétrie introduite dans la molécule par les deux groupements phényle et benzyle, on obtient, sans grande difficulté, les esters-acides isomères, que la formule laisse prévoir.

L'estérification directe, en présence d'un acide minéral, soit de l'acide, soit de l'anhydride, conduit presque exclusivement aux esters-acides du type (VIII).

À côté des esters précédents, il se forme toujours une faible quantité du diester correspondant (X). Mais ces diesters sont pratiquement obtenus par estérification des esters-acides, préalablement transformés en sels alcalins; l'estérification est ensuite réalisée au moyen des sulfates d'alcoyle :



Les esters-acides du type (IX) sont préparés par saponification partielle des diesters. Il se forme, en très faible quantité, du diacide qu'il faut éliminer.

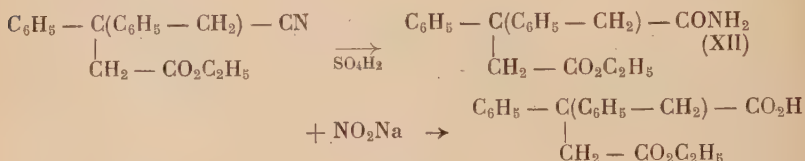
1° *α -Acide β -éthylester α -phényl α -benzylsuccinique* (VIII avec $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$) : $\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{O}_4$. — Cet ester-acide a été préparé à partir de l'anhydride (VII).

Un mélange de 5 g. d'anhydride, 25 cm³ d'alcool absolu et 0,5 cm³ d'acide sulfurique concentré, est chauffé à reflux au bain-marie, pendant 1 h. 1/2. Ce mélange est ensuite versé dans un grand excès de carbonate de sodium étendu. L'ester neutre formé est épuisé à l'éther et la solution carbonatée acidifiée par l'acide chlorhydrique. L'ester-acide précipite. On reprend par le benzène et, après évaporation du solvant, (VIII) est recristallisé dans l'alcool aqueux ou un mélange éther-ligroïne.

$\text{F} = 96^\circ\text{--}97^\circ$ et non 90° comme précédemment indiqué (2). Le rendement est de 75 à 80 o/o.

Anal. : Calc. pour $C_{19}H_{20}O_4$ o/o : C, 73,06; H, 6,45; M, 312. — Tr. : C, 73,06; H, 6,54; M, 313.

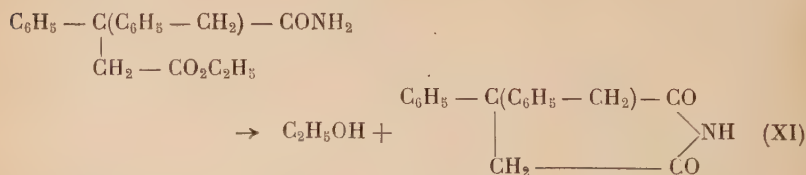
La structure de cet ester-acide a été confirmée de la façon suivante : le nitrile-ester (IV), dans lequel la fonction ester est sans doute possible, en β par rapport au groupe nitrile, est dissous dans l'acide sulfurique à 85 o/o. La solution, refroidie par un mélange glace-sel, est traitée par une solution de nitrite de sodium. Il se produit les deux réactions :



On étend par de l'eau et le précipité est essoré. Après traitement au carbonate de soude et au benzène, comme précédemment indiqué, et recristallisation dans l'éthanol aqueux, on obtient un ester-acide fondant à 96°, point de fusion identique au précédent. Leur mélange ne donne aucun abaissement de ce point de fusion.

Anal. : Calc. pour $C_{19}H_{20}O_4$: M, 312. — Tr. : M, 313.

L'ester-amide éthylique (XII), composé transitoire, peut être isolé. Il est stable à froid, mais dès la température ordinaire, il se cyclise spontanément en imide, avec perte d'une molécule d'alcool, suivant la réaction :



Un fait sensiblement analogue a été signalé par F. Salmon-Legaigneur et Mlle Soudan pour les esters-amides (ou anilides) de l'acide $\alpha\alpha$ -diphénylsuccinique (18).

Par estérification directe du diacide (I), dans les mêmes conditions opératoires, on obtient également l'ester-acide (VIII), mais le rendement est très inférieur.

2° *Diester éthylique α -phényl α -benzylsuccinique* (X, avec $R = C_2H_5$) : $C_{21}H_{24}O_4$. — On l'obtient en petite quantité par estérification de l'anhydride (VII). Il est cependant préférable de partir de l' α -acide β -ester (VIII).

3 g. de (VIII) sont dissous dans 25 cm³ d'alcool et exactement neu-

tralisés par de la soude. On ajoute à la solution 2 g. de sulfate d'éthyle et celle-ci est chauffée à reflux environ 1 heure. La transformation en diester est pratiquement totale. La solution refroidie est versée dans une solution étendue de carbonate de sodium et le diester insoluble, épuisé à l'éther. Nous ne l'avons obtenu que sous forme huileuse et l'avons utilisé ainsi pour la préparation du composé suivant (IX).

3° β -Acide α -éthylester α -phényl α -benzylsuccinique (IX avec $R = C_2H_5$) : $C_{19}H_{20}O_4$. — 4 g. de diester (X) sont dissous dans 25 cm³ d'alcool éthylique ; on ajoute 10 cm³ d'une solution hydro-alcoolique (50 o/o) de soude (1 g. dans 20 cm³ du mélange), et on chauffe au bain-marie à reflux, pendant 1/2 heure. La solution refroidie est versée dans un excès de CO_3Na_2 et l'insoluble constitué par le diester non transformé, épuisé à l'éther. La solution carbonatée est acidifiée et le précipité, repris par le minimum de benzène, est recristallisé dans le méthanol aqueux (30 o/o). Dans ces conditions (IX) cristallise avec une molécule d'eau.

Réduit en poudre fine et séché 4 jours au vide sulfurique, il se déshydrate totalement et fond à 96°. Son mélange avec (VIII) donne un très net abaissement du point de fusion (F. commençante du mélange, vers 78°).

Anal. : Calc. pour $C_{19}H_{20}O_4$ o/o : C, 73,06 ; H, 6,45 ; M, 312. — Tr. : C, 72,82 ; H, 6,74 ; M, 311.

4° α -Acide β -méthylester α -phényl α -benzylsuccinique (VIII avec $R = CH_3$) : $C_{18}H_{18}O_4$. — La préparation et le rendement (75 à 80 o/o) sont identiques à ceux de l' α -acide β -éthylester, en remplaçant l'éthanol par le méthanol.

Après cristallisation dans le méthanol aqueux (50 o/o) ou un mélange éther-ligroïne, l' α -acide β -méthyl-ester se présente sous forme de cristaux. $F = 118^\circ$ et non 110° , comme indiqué (2).

Anal. : Calc. pour $C_{18}H_{18}O_4$ o/o : C, 72,48 ; H, 6,08, M, 298. — Tr. : C, 72,41 ; H, 6,25 ; M, 300.

5° Diester méthylique α -phényl α -benzylsuccinique (X avec $R = CH_3$) : $C_{19}H_{20}O_4$. — La préparation est identique à celle du diester éthylique (méthanol au lieu d'éthanol) et le rendement pratiquement quantitatif.

(X) cristallise dans l'éthanol à 95° sous forme de très beaux cristaux, parfois parallélipédiques : $F = 67^\circ$.

Anal. : Calc. pour $C_{19}H_{20}O_4$ o/o : C, 73,07 ; H, 6,45. — Tr. : C, 72,78 ; H, 6,59.

6° β -Acide α -méthylester α -phényl α -benzylsuccinique (IX avec $R = CH_3$) : $C_{18}H_{18}O_4$. — Sa préparation et le rendement sont analo-

gues à ceux du β -acide- α -éthylester (méthanol au lieu d'éthanol). Cristallisé dans le méthanol aqueux (25 o/o) il donne des cristaux : $F = 86^\circ$.

Le mélange avec son isomère commence à fondre vers 78° .

Anal. : Calc. pour $C_{18}H_{18}O_4$ o/o : C, 72,47 ; H, 6,08 ; M, 298. — Tr. : C, 71,91 ; H, 6,18 ; M, 301.

B. — DÉRIVÉS FONCTIONNELS AZOTÉS

Le nitrile ester (IV) et l'acide nitrile (V), comme nous l'avons déjà indiqué, ont été obtenus comme composés intermédiaires dans la préparation du diacide (I).

Ces composés, de toute évidence, peuvent se prêter à la préparation de nombreux nouveaux dérivés. Nous nous sommes volontairement limités dans ce travail à la préparation de l'imide.

Imide α -phényl α -benzylsuccinique (XI) : $C_{17}O_{15}O_2N$. — 4 g. de nitrile-ester (IV) sont dissous dans 20 cm³ d'acide sulfurique à 85 o/o (tiédir légèrement). La solution est versée sur de la glace. L'ester-amide (XII) précipite. Essoré et lavé, ce composé se transforme plus ou moins rapidement, à la température ordinaire, en imide, avec perte de C_2H_5OH .

La transformation est immédiate en opérant comme suit : l'ester-amide brut est dissous dans 20 cm³ d'alcool. On ajoute 20 cm³ de soude (2 g. de $OHNa$) et on étend à un volume double avec de l'eau. La solution est tiédie, jusqu'à dissolution totale, si besoin est, puis après refroidissement, acidifiée. L'imide précipite et le rendement est quantitatif.

Par cristallisation, dans l'alcool dilué, (XI) se présente sous forme d'aiguilles feutrées qui, après séchage au vide sulfurique, fondent à 119° , au bain de mercure.

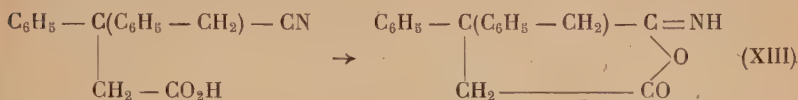
Anal. : Calc. pour $C_{17}H_{15}O_2N$ o/o : C, 76,98 ; H, 5,66 ; N, 5,28. — Tr. : C, 76,89 ; H, 6,10 ; N, 5,18.

En conclusion, la préparation et les propriétés de l'acide α -phényl α -benzylsuccinique présentent de grandes similitudes avec celles de l'acide $\alpha\alpha$ -diphénylsuccinique (1) (18).

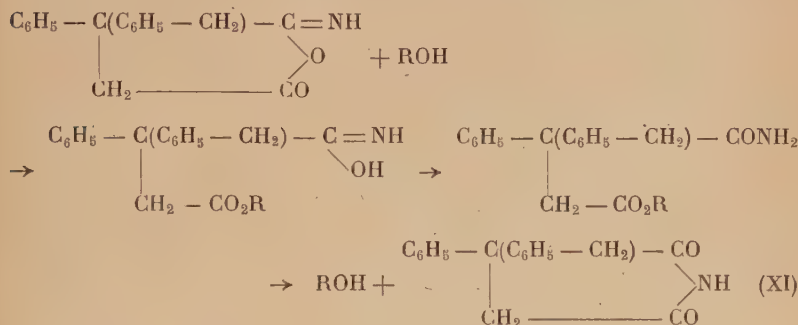
Cependant, alors que le β -ester α -amide $\alpha\alpha$ -diphénylsuccinique est stable à la température ordinaire, l'ester-amide (XII) correspondant se transforme spontanément en imide. Si on essaie de préparer par estérification directe, en présence d'un acide minéral, l' α -nitrile β -méthyl (ou éthyl) ester, à partir de l'acide nitrile (V), on obtient, non pas l'ester-nitrile attendu, mais l'imide.

Ce fait serait en accord avec l'hypothèse déjà formulée antérieure-

ment. L'acide nitrile (IV), en présence d'acide, existerait sous la forme structure iminée (XIII) :



Celle-ci réagirait sur l'alcool pour donner un ester-amide transitoire instable, conduisant à l'imide. Les diverses réactions pourraient être représentées par le schéma suivant :

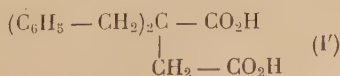


La facilité d'anhydridisation du diacide et les remarques précédentes renforcent donc l'hypothèse du rapprochement des deux groupements fonctionnels carboxylés, hypothèse également confirmée par les mesures des constantes de dissociation de l'acide α -phényl α -benzylsuccinique et de ses esters-acides.

CHAPITRE II

PRÉPARATION DE L'ACIDE $\alpha\alpha$ -DIBENZYLsuccINIQUE ET DE SES PRINCIPAUX DÉRIVÉS

Nous avons essayé, dans nos premières recherches sur l'acide $\alpha\alpha$ -dibenzylsuccinique (I'), d'adapter à sa préparation une méthode déjà expérimentée dans le cas des acides $\alpha\alpha$ -diphényl et α -phényl α -benzylsucciniques :



Il suffisait en effet, par analogie, de partir du dibenzylacétonitrile $(\text{C}_6\text{H}_5 - \text{CH}_2)_2\text{CH} - \text{CN}$, et de condenser, sur son dérivé sodé,

le bromoacétate d'éthyle pour aboutir à l' α -nitrile β -éthylester $\alpha\alpha$ -dibenzylsuccinique : $(C_6H_5 - CH_2)_2C(CN) - CH_2 - CO_2C_2H_5$.

Cette tentative s'est soldée par un échec, malgré un choix varié de solvants et d'agents de sodation. Il est vraisemblable que l'H voisin du groupement nitrile possède, dans le cas envisagé, une mobilité insuffisante, pour être remplacé par un atome de sodium.

Nous avons ensuite, au cours d'une seconde série d'essais, tenté de résoudre le problème par une méthode similaire, mais basée sur la condensation du malonate d'éthyle ou du cyanacétate d'éthyle :

— soit sur le dibenzylbromoacétonitrile $(C_6H_5 - CH_2)_2CBr - CN$, en vue d'obtenir le composé $(C_6H_5 - CH_2)_2C(CN) - CH(CO_2C_2H_5)_2$;

— soit sur l'ester éthylique dibenzylbromoacétique :



en vue d'obtenir le composé :



composés qui, saponifiés, devaient conduire au diacide cherché.

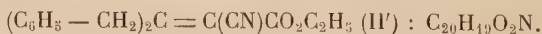
Malgré des résultats partiels intéressants, que nous publierons ultérieurement, cette seconde méthode s'est également révélée infructueuse.

Devant ces échecs, nous avons recouru au procédé décrit dans nos généralités, p. 6 et 7. Au cours de remarquables travaux publiés en 1937, Cope et ses collaborateurs (16) montraient que l'acétate d'ammonium en solution acétique dans le benzène, était un excellent catalyseur pour la condensation des cétones aliphatiques ou aromatiques avec le cyanacétate d'éthyle. Les esters alcoylidènes ou arylidènes cyanacétiques du type $(R)(R')C=C(CN) - CO_2C_2H_5$, avec $R=R'$ ou $R \neq R'$, ainsi obtenus, se condensent facilement avec l'acide cyanhydrique pour aboutir à un dinitrile-ester, qui décarboxylé et saponifié, conduit, comme nous l'avons déjà indiqué, à un acide succinique $\alpha\alpha$ -disubstitué. Si la cétone de départ est la dibenzylcétone, le diacide obtenu est l'acide $\alpha\alpha$ -dibenzylsuccinique.

Partie expérimentale.

I. — Acide $\alpha\alpha$ -dibenzylsuccinique (I')

*Première phase. — Préparation
de l'ester éthylique bisbenzylméthylènenecyanacétique :*



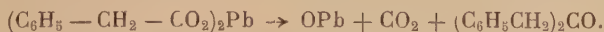
Ce composé résulte de la condensation de la dibenzylcétone sur le cyanacétate d'éthyle (voir processus, p. 846 et 847).

Il avait été signalé dès 1949, par Dufraisse, Etienne et Bucourt (19). Ces auteurs, dont les travaux étaient d'ailleurs orientés vers un autre but, avaient en vue la préparation de corps naphtacéniques. L'ester (II') possède en effet une aptitude remarquable à se cycliser en dérivés de la série du naphthol, puis du naphtacène.

Nos propres recherches, conduites indépendamment des précédentes, ont été par la suite grandement facilitées grâce aux précieux renseignements mis à notre disposition (').

A) PRÉPARATION DE LA DIBENZYLÉTONE : $C_{15}H_{14}O$. — Ce composé a été préparé suivant le principe indiqué par James Kenner et Frank Morton (20). Les auteurs ne donnent aucune précision sur leur mode opératoire, mais indiquent un rendement de 80 o/o.

L'acide phénylacétique, $C_6H_5CH_2-CO_2H$, est successivement transformé en phénylacétate de sodium, puis de plomb. Ce dernier se décompose sous l'action de la chaleur, à une température voisine de 300° , suivant la réaction :



Par ce procédé et l'appareillage que nous avons utilisé, en partant de 50 g. de phénylacétate de plomb, nous avons obtenu 16 à 17 g. de dibenzylétone, soit un rendement de 76 o/o. $F=33^\circ 9$.

B) CONDENSATION DU CYANACÉTATE D'ÉTHYLE SUR LA DIBENZYLÉTONE. — Le catalyseur utilisé est l'acétate d'ammonium en milieu acétique.

Dans un ballon d'un litre muni d'un séparateur de Dean et Stark et d'un réfrigérant ascendant, on place : 20 g. de dibenzylétone (0,095 mol.), 80 cm³ de benzène, 18,3 cm³ d'acide acétique glacial, 7,6 g. d'acétate d'ammonium sec et 20 cm³ de cyanacétate d'éthyle (0,19 mol.).

Ce mélange est chauffé au bain de sable à reflux, à une douce ébullition pendant 17 heures environ. La réaction de condensation étant réversible, l'eau est éliminée à l'aide du séparateur.

Les proportions et le temps de chauffage sont ceux indiqués par Dufraisse, Etienne et Bucourt (19). Dans nos premiers essais, les proportions étaient légèrement différentes et le temps de chauffage plus long — 40 heures — (2). C'est pourquoi nous avons, par la suite, adopté le mode opératoire précédent.

Le mélange refroidi est lavé à l'eau, au carbonate de soude (environ N) et enfin à l'eau. Après décantation, la solution benzénique est séchée sur sulfate de sodium, filtrée et le benzène évaporé. L'excès de cyanacétate d'éthyle est éliminé à 84° sous pression réduite d'environ 1 mm. de Hg.

(') Que MM. Dufraisse, Etienne et Bucourt veuillent bien trouver ici l'expression de nos très vifs remerciements.

Il reste dans le ballon une huile épaisse (*b*), que nous avons eu finalement la chance d'obtenir cristallisée. Dissoute dans l'éthanol, elle précipite sous forme de cristaux blancs feutrés. $F = 42^{\circ}5$ au bain de Hg.

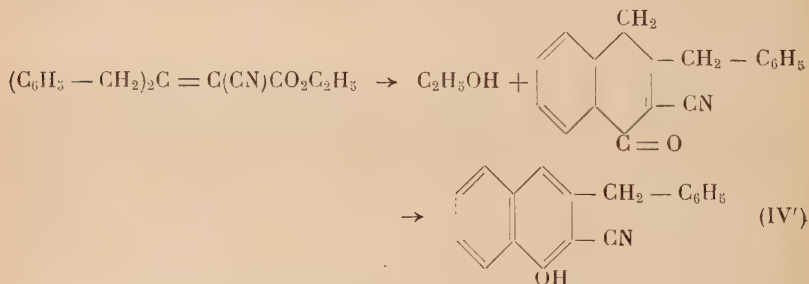
Anal. : Calc. pour $C_{20}H_{19}O_2N$ o/o : C, 78,68 ; H, 6,2 ; N, 4,59. — Tr. : C, 78,43 ; H, 6,5 ; N, 4,36.

Par cette méthode nous avons obtenu 27 g. de l'ester éthylique (II') brut, soit un rendement de 90 o/o et 23,5 g. en produit pur, soit un rendement voisin de 80 o/o.

Remarquons immédiatement que pour la suite des opérations, il est inutile de purifier l'ester éthylique brut. La condensation de l'acide cyanhydrique pourra être avantageusement faite sur l'huile (*b*).

C) PRÉPARATION DE QUELQUES DÉRIVÉS DE L'ESTER ÉTHYLIQUE (II'). — L'ester *bis*-benzylméthylèncyanacétique se prête à la préparation de quelques dérivés intéressants. Ceux-ci confirment, de plus, que la réaction de condensation s'est effectuée suivant le schéma prévu.

1° *Benzyl-3 cyano-2 naphтол-1* (IV') : $C_{18}H_{13}ON$. — Le composé (II'), chauffé à une température supérieure à 220° , se cyclise immédiatement, avec perte d'une molécule d'éthanol, suivant la réaction :



Le composé (IV') a également été préparé par Dufraisse, Etienne et Bucourt (19). C'est un solide peu soluble dans les solvants habituels, même à l'ébullition. Recristallisé dans l'éthanol il fond à 207° . Les auteurs précédents indiquent 212° . Nous avons obtenu ce composé, pour la première fois, en voulant purifier l'ester (II'), par distillation fractionnée sous $p = 15$ mm. Hg.

Sa formation s'explique aisément et d'une façon tout à fait analogue à celle du méthyl-3 cyano-2 naphтол-1, composé obtenu par Cope (16), comme produit secondaire dans la préparation du méthylbenzylméthylèncyanacétate d'éthyle.

Anal. : Calc. pour $C_{18}H_{13}ON$ o/o : C, 83,2 ; H, 5,02. — Tr. : C, 82,5 ; H, 5,35.

2° *Amide dibenzylacrylique* (V') : $(C_6H_5 - CH_2)_2C = CH - CONH_2$, $C_{17}H_{17}ON$. — Ce composé résulte de la saponification et décarboxylation de l'ester (II'). — 10 g. de (II') sont placés dans un ballon avec 50 cm³ d'éthanol, 50 cm³ d'eau et 20 g. de soude. Le mélange est chauffé à reflux 4 heures, puis l'éthanol distillé et le mélange versé dans 100 cm³ d'eau. Il précipite une huile qui cristallise à la longue. Le précipité est essoré sur filtre en verre fritté et lavé avec le minimum d'éther, jusqu'à obtention d'un produit blanc. L'amide (V') cristallise dans l'éthanol à 95°, en fines aiguilles transparentes. $F = 156^\circ$ au bain de Hg.

Anal. : Calc. pour $C_{17}H_{17}ON$ o/o : C, 81,2; H, 6,77. — Tr : C, 81,09; H, 7,18.

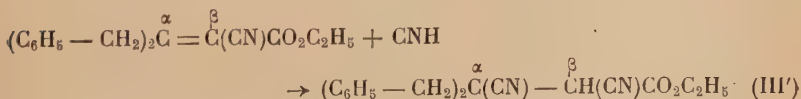
— 10 g. de (II') donnent 2 g. de (V'); le rendement est médiocre. Ce résultat s'explique aisément : la réaction de condensation est en effet réversible. En milieu hydro-alcoolique et à l'ébullition, une fraction importante de (II') est retransformée en dibenzylcétone et cyanacétate d'éthyle.

3° *Acide dibenzylacrylique* (VI') : $(C_6H_5 - CH_2)_2C = CH - CO_2H$, $C_{17}H_{16}O_2$. — Traité par l'acide chlorhydrique concentré à l'ébullition, l'amide (V') est transformé presque quantitativement en acide dibenzylacrylique. 2 g. de (V') sont chauffés à reflux au bain de sable avec 50 cm³ d'acide chlorhydrique concentré pendant 4 heures. Le mélange est versé dans une solution de carbonate de sodium et l'insoluble épuisé à l'éther. La solution carbonatée est acidifiée par ClH . L'acide (VI') précipite et cristallise peu à peu. Le précipité, essoré et lavé, est recristallisé dans un mélange d'acide acétique, d'eau et d'éthanol (10, 5 et 5 cm³). L'acide (VI') se présente sous forme de beaux cristaux. $F = 81^\circ$ au bain de Hg.

Anal. : Calc. pour $C_{17}H_{16}O_2$ o/o : C, 80,95; H, 6,9; M, 252. — Tr. : C, 80,80; H, 6,66; M, 251.

Deuxième phase. — *Condensation de l'acide cyanhydrique sur l'ester éthylique bisbenzylméthylèncyanacétique* (II').

Cette condensation conduit à l' $\alpha\beta$ -dinitrile β -éthylester $\alpha\alpha$ -dibenzylsuccinique (III') suivant la réaction :



Le groupement nitrile se fixe ainsi sur le carbone en α .

A) PRÉPARATION DE (III') : $C_{21}H_{20}O_2N_2$. — Un mélange de : — 20 g. d'ester (II') brut (huile *b*) ; 60 cm³ d'éthanol à 95° ; 10 g. de cyanure de potassium ; 30 cm³ d'eau — est chauffé dans un ballon, au bain de vapeur, jusqu'à obtention d'une solution homogène. Celle-ci, refroidie et maintenue froide, est acidifiée par l'acide chlorhydrique sous bonne agitation, et versée dans 300 cm³ d'eau. Il précipite une huile qui durcit au bout de 3 à 4 heures.

Le précipité est alors essoré, séché et recristallisé dans l'éthanol à 95°. On obtient ainsi 22 g. de (III') : fines aiguilles. $F = 77^{\circ}-78^{\circ}$ au bain de Hg. Le rendement est de l'ordre de 88 o/o, rendement calculé sur la dibenzylcétone de départ.

Anal. : Calc. pour $C_{21}H_{20}O_2N_2$ o/o : C, 75,90 ; H, 6,03 ; N, 8,43 ; M, 332. — Tr. : C, 76,05 ; H, 6,15 ; N, 8,80 ; M, 331.

Le dinitrile-ester (III') possède un H, voisin de deux groupements — CN et — $CO_2C_2H_5$ qui lui confèrent des propriétés acidiques. Pour cette raison (III') est soluble dans la soude, même à froid et dosable par acidimétrie, en présence de phénolphthaléine, comme indicateur.

Lors de notre première publication (3), la condensation avait été faite à l'ébullition et nous avions indiqué, comme produit intermédiaire, l'ester-amide-nitrile $(C_6H_5 - CH_2)_2C(CN) - (CONH_2)CO_2C_2H_5$. La formation de ce composé s'est révélée douteuse, car, dans nos essais suivants, nous avons toujours obtenu, non ce composé, mais le dinitrile (XIII').

B. — PRÉPARATION DE QUELQUES DÉRIVÉS DU DINITRILE-ESTER (III'). — Parmi les nombreux dérivés, qu'il est permis de prévoir, nous indiquerons simplement ceux dont la préparation est immédiate :

1° $\alpha\beta$ -diamide β -éthylester $\alpha\alpha$ -dibenzylsuccinique (VII') : $(C_6H_5 - CH_2)_2C(CONH_2) - CH(CONH_2) - CO_2C_2H_5$. $C_{21}H_{24}O_4N_2$ — 4 g. du dinitrile-ester (III') sont dissous dans 20 cm³ de SO_4H_2 à 66° Bé. La solution est versée sur de la glace et le précipité, essoré, est recristallisé dans l'éthanol à 80 o/o.

Le diamide-ester (VII') se présente sous forme de cristaux blancs : $F = 185^{\circ}$ au bloc Maquenne. Le rendement est quantitatif.

Anal. : Calc. pour $C_{21}H_{24}O_4N_2$ o/o : C, 68,47 ; H, 6,52 ; N, 7,60. — Tr. : C, 68,01 ; H, 6,79 ; N, 7,41.

2° Imide β -amide $\alpha\alpha$ -dibenzylsuccinique (VIII') : $C_{19}H_{18}O_3N_2$,
 $(C_6H_5 - CH_2)_2C \begin{array}{l} \diagup CO \\ | \\ (CONH_2)CH - \diagdown CO \end{array} \begin{array}{l} \diagup NH \\ \diagdown \end{array}$. — 2 g. du diamide-ester (VII') sont dis-

sous dans 20 cm³ de soude hydro-alcoolique (50 o/o ; 1 g. de soude dans 20 cm³ du mélange). La dissolution est immédiate. On étend d'un volume égal d'eau et la solution est acidifiée par ClH.

L'imide β -amide précipite; essorée, lavée, elle recristallise dans l'éthanol à 80 o/o, sous forme de fines aiguilles : $F = 226^\circ$ au bloc Maquenne.

Anal. : Calc. pour $C_{19}H_{18}O_3N_2$ o/o : C, 70,8; H, 5,59; N, 8,69. — Tr. : C, 70,35; H, 5,87; N, 8,52.

Troisième phase. — *Saponification du dinitrile-ester (III')*
et obtention du diacide (I') : $C_{18}H_{18}O_4$.

La saponification totale de (III') conduit à l'acide $\alpha\alpha$ -dibenzylsuccinique cherché.

Celle-ci peut être réalisée par étapes et permet alors d'isoler des composés intermédiaires, que nous étudierons dans le second paragraphe : Principaux dérivés de l'acide $\alpha\alpha$ -dibenzylsuccinique.

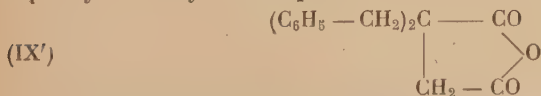
Nous exposerons ici la méthode qui, partant du dinitrile-ester (III'), aboutit directement au diacide (I').

5 g. du dinitrile-ester (III') sont chauffés à reflux avec 50 g. de potasse à 20 o/o. Le produit se dissout rapidement et le chauffage est maintenu, jusqu'à non-dégagement de NH_3 , ce qui demande environ 40 heures. La solution est versée dans 200 cm³ d'eau. On épuise à l'éther l'insoluble, si c'est nécessaire, et la solution aqueuse est acidifiée. Il précipite un mélange de diacide, d'acide-amide, et parfois de silice, provenant de l'attaque du verre par la potasse concentrée. Ce mélange est épuisé à l'éther qui dissout presque exclusivement le diacide (I') et laisse insoluble l'acide-amide. Recristallisé dans l'éthanol à 80 o/o, l'acide (I') fond à 200° - 201° (F. instantanée).

5 g. du dinitrile-ester (III') donnent ainsi 4 g. du diacide (I'). L'acide-amide est récupéré et rentre dans le cycle d'une nouvelle préparation.

Anal. : Calc. pour $C_{18}H_{18}O_4$ o/o : C, 72,47; H, 6,08; M, 298. — Tr. : C, 72,33; H, 6,31; M, 300.

Anhydride $\alpha\alpha$ -dibenzylsuccinique (IX') : $C_{18}H_{16}O_3$. — Au diacide (I'), correspond un anhydride monomoléculaire, de formule (IX'). Celui-ci est obtenu aisément et quantitativement par action de l'anhydride acétique ou du chlorure d'acétyle, à l'ébullition, sur le diacide. La préparation est identique à celle de l'anhydride α -phényl α -benzylsuccinique.



L'anhydride (IX') peut également être préparé par fusion du diacide. Recristallisé dans le tétrachlorure de carbone, il se présente

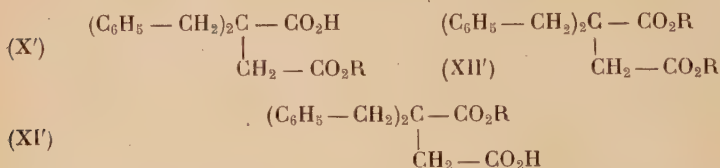
sous forme de beaux cristaux translucides : $F = 141^{\circ}-142^{\circ}$ au bain de Hg.

Anal. : Calc. pour $C_{18}H_{16}O_3$ o/o : C, 77,12; H, 5,76. — *Tr.* : C, 76,70; H, 5,95.

II. — Principaux dérivés fonctionnels de l'acide $\alpha\alpha$ -dibenzylsuccinique.

Ces composés ont été préparés à partir des composés de base : anhydride (IX') et dinitrile-ester (III').

A. — ESTERS-ACIDES ET DIESTERS. — La préparation de ces dérivés du type :



est analogue à celle des dérivés correspondants de l'acide α -phényl α -benzylsuccinique.

1° *α -Acide β -méthylester $\alpha\alpha$ -dibenzylsuccinique* (X' avec $R = CH_3$) : $C_{19}H_{20}O_4$. — L'acide-ester (X') cristallise dans le méthanol aqueux à 10 o/o ou dans un mélange éther-ligroïne, sous forme de fins cristaux : $F = 110^{\circ}$ au bain de Hg.

Anal. : Calc. pour $C_{19}H_{20}O_4$ o/o : C, 73,07; H, 6,4; M, 312. — *Tr.* : C, 72,86; H, 6,67; M, 313.

2° *Diester méthylique $\alpha\alpha$ -dibenzylsuccinique* (XII' avec $R = CH_3$) : $C_{20}H_{22}O_4$. — Le diester (XII') est une huile très épaisse. $E_{41} : 238^{\circ}-239^{\circ}$.

Anal. : Calc. pour $C_{20}H_{22}O_4$ o/o : C, 73,62; H, 6,74. — *Tr.* : C, 73,40; H, 6,92.

3° *β -Acide α -méthylester $\alpha\alpha$ -dibenzylsuccinique* (XI' avec $R = CH_3$). $C_{19}H_{20}O_4$. — Après cristallisations répétées dans le méthanol aqueux à 50 o/o, l'acide-ester (XI') est obtenu sous forme de fins cristaux blancs : $F = 109^{\circ}-110^{\circ}$ au bain de Hg. Le mélange avec son isomère (X') fond vers 92° .

Anal. : Calc. pour $C_{19}H_{20}O_4$ o/o : C, 73,07; H, 6,4; M, 312. — *Tr.* : C, 72,79; H, 6,61; M, 314.

Nous avons également préparé les esters-acides et le diester éthyliques, mais ceux-ci, malgré tous nos efforts, n'ont pu être isolés que sous forme huileuse.

B. — DÉRIVÉS AZOTÉS. — Nous avons déjà signalé quelques composés azotés, intermédiaires dans la préparation de l'acide $\alpha\alpha$ -dibenzylsuccinique, à savoir (VII'), (VIII'). Il nous a été également possible d'obtenir les dérivés fonctionnels suivants :

1^o $\alpha\beta$ -Dinitrile $\alpha\alpha$ -dibenzylsuccinique (XIII') : $C_{18}H_{16}N_2$, $(C_6H_5 - CH_2)_2C(CN)CH_2 - CN$. — Ce composé se forme au cours de la condensation de l'acide cyanhydrique, comme nous l'avons indiqué, si le mélange réactionnel est porté à l'ébullition ; on le prépare quantitativement à partir du dinitrile-ester (III').

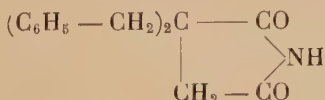
5 g. de (III') sont chauffés à reflux pendant 1 h. 1/2 avec 100 cm³ d'une solution normale de carbonate de sodium, hydro-alcoolique (50 parties d'éthanol, 50 parties d'eau). Le mélange est versé dans 300 cm³ d'eau. Le dinitrile (XIII') précipite ; essoré, lavé et recristallisé dans l'éthanol à 80 o/o, il se présente sous forme de belles paillettes translucides. $F = 134^\circ$ au bain de Hg.

Anal. : Calc. pour $C_{18}H_{16}N_2$ o/o : C, 83,07 ; H, 6,15 ; N, 10,76. — Tr. : C, 82,98 ; H, 6,5 ; N, 10,56.

2^o α -Nitrile β -amide $\alpha\alpha$ -dibenzylsuccinique (XIV') : $C_{18}H_{18}ON_2$, $(C_6H_5 - CH_2)_2C(CN) - CH_2CONH_2$ (formule probable). — 3 g. du dinitrile (XIII') sont chauffés à reflux avec 80 à 100 cm³ d'une solution de soude hydro-alcoolique (50 o/o, environ N/4), pendant une demi-heure. Le mélange refroidi est versé dans un excès d'eau. (XIV') insoluble, précipite et après essorage et lavage, il recristallise dans l'éthanol à 75 o/o, sous forme de fins cristaux blancs : $F = 239^\circ - 240^\circ$, au bloc Maquenne. Le rendement est pratiquement quantitatif.

Anal. : Calc. pour $C_{18}H_{18}ON_2$ o/o : C, 77,7 ; H, 6,47. — Tr. : C, 78,19 ; H, 6,41.

3^o Imide $\alpha\alpha$ -dibenzylsuccinique (XV') : $C_{18}H_{17}O_2N$,



2 g. du dinitrile (XIII') sont chauffés à reflux pendant 1 heure avec 50 cm³ d'un mélange de SO_4H_2 (10 o/o), d'acide acétique (70 o/o) et d'eau (20 o/o). Après refroidissement, le mélange est versé dans un excès de carbonate de sodium. L'imide (XV') précipite. Essorée et lavée, elle recristallise dans l'éthanol à 80 o/o sous forme de fines et belles aiguilles : $F = 142^\circ$ au bain de Hg. Le rendement est pratiquement quantitatif.

Anal. : Calc. pour $C_{18}H_{17}O_2N$ o/o : C, 77,39 ; H, 6,13 ; N, 5,0. — Tr. : C, 77,78 ; H, 6,32 ; N, 5,11.

L'imide (XV') peut être également préparée quantitativement à partir du nitrile-amide (XIV') par chauffage à reflux, avec un large excès d'acide chlorhydrique concentré (100 cm³ de ClH pour 4 g. de (XIV')).

4° Diamide $\alpha\alpha$ -dibenzylsuccinique (XVI') : $C_{18}H_{20}O_2N_2$,
 $(C_6H_5 - CH_2)_2C(CONH_2) - CH_2 - CONH_2$.

3 g. du nitrile-amide (XIV') sont dissous, en tiédissant, dans 20 cm³ de SO_4H_2 à 85 o/o. On laisse reposer pendant 2 heures, puis la solution est versée sur de la glace. Après essorage et lavage du précipité, celui-ci est recristallisé dans l'éthanol à 80 o/o. Le diamide (XVI') se présente sous forme de cristaux blancs : $F = 227^\circ$ au bloc Maquenne.

Anal. : Calc. pour $C_{18}H_{20}O_2N_2$ o/o : C, 72,97 ; H, 6,75 ; N, 9,45. — Tr. : C, 73,33 ; H, 7,01 ; N, 9,04.

En conclusion, les préparations que nous venons d'indiquer permettent d'obtenir, avec une technique simple et d'excellents rendements, l'acide $\alpha\alpha$ -dibenzylsuccinique et ses principaux dérivés fonctionnels. Les propriétés de cet acide et de ses dérivés présentent encore de grandes analogies avec celles des acides $\alpha\alpha$ -diphénylsuccinique et α -phényl α -benzylsuccinique. Il ne nous a pas été possible d'établir d'une façon formelle les formules des esters-acides isomères (X') et (XI'). En raison, cependant, de la forte dissymétrie introduite par les deux groupements benzyle en α , l'estérification directe de l'anhydride et la saponification partielle du diester doivent conduire respectivement à (X') et (XI'), comme dans le cas des deux acides déjà cités, et conformément à la règle de Blaise (21).

DEUXIÈME PARTIE

MESURE DES CONSTANTES DE DISSOCIATION DE QUELQUES ACIDES SUCCINIQUES ET GLUTARIQUES α - ET $\alpha\alpha$ -DISUBSTITUÉS

Généralités. — Depuis une soixantaine d'années, un grand nombre de constantes de dissociation d'acides organiques ont été déterminées et de grands efforts faits par les chercheurs pour relier, par des lois simples, les valeurs de ces constantes, à la structure

générale des composés, à la nature et à la position des substituants éventuels, dans leurs molécules (22).

C'est ainsi qu'en 1923, Bjerrum (13) expose une théorie quantitative des constantes de dissociation d'un acide dicarboxylique symétrique, en liaison avec la distance des deux groupements carboxylés. Par des considérations statistiques (14) et électrostatiques simples, cet auteur établit la relation fondamentale déjà citée page 844 :

$$(I) \quad \log_{10} \frac{K_1}{4K_2} = \frac{N_0 e^2}{2,30RTD_e r},$$

équation, qui en remplaçant les lettres par leur valeur, devient pour une solution du diacide dans l'eau, à 20° :

$$(II) \quad \log_{10} \frac{K_1}{4K_2} = \frac{3,10 \cdot 10^{-8}}{r}.$$

La connaissance de K_1 et K_2 , constantes expérimentales thermodynamiques, permet de calculer r .

L'emploi de cette équation a été discuté et précisé par Gane et Ingold (10), Jones et Soper (23), Kirkwood et Westheimer (24), J. C. Speakman (11). Des études de ces auteurs, relatives à des acides symétriques, il résulte que la relation (I) n'est guère applicable si les deux groupements carboxylés sont très proches, mais que dans le cas contraire, elle donne de bonnes indications.

Les diacides organiques dissymétriques n'ont fait, jusqu'à ces toutes dernières années, que l'objet de rares travaux. C'est pourquoi, il nous a paru intéressant, d'apporter une contribution, aux récentes recherches consacrées à ces composés.

Les acides succiniques et glutariques $\alpha\alpha$ -disubstitués, acides essentiellement dissymétriques, se comportent, dans un grand nombre de leurs propriétés chimiques, comme si leurs molécules possédaient une structure dite en bateau, de la forme (f), structure caractérisée par un fort rapprochement des deux groupements carboxylés.

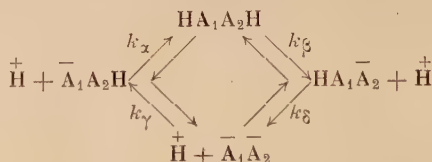


Nous nous sommes donc proposé au cours de ce travail de préciser, dans quelle mesure, la relation de Bjerrum reste valable pour de tels diacides et de vérifier si l'hypothèse précédente est bien fondée.

Partie théorique.

Dissociation des acides dicarboxyliques dissymétriques.

Soit un diacide organique dissymétrique de formule HA_1A_2H , dans laquelle A_1 et A_2 représentent les deux moitiés de la molécule, auxquelles sont attachés les H ionisables. Pour un tel diacide, en solution, il existe deux constantes de dissociation primaires, k_α et k_β et deux constantes de dissociation secondaires, k_γ et k_δ , suivant le schéma :



Les quatre constantes k_α , k_β , k_γ , k_δ ne sont pas indépendantes et on démontre immédiatement que :

$$(III) \quad \frac{k_\alpha}{k_\delta} = \frac{k_\beta}{k_\gamma},$$

rapport des constantes de dissociation du même carboxyle, à partir de la molécule d'une part et de l'anion primaire d'autre part.

Il est également possible de ramener les quatre équations d'équilibre du schéma précédent à deux : les symboles $\{ \}$ $\{ \}$ représentent les activités :

$$(IV) \quad K_1 = k_\alpha + k_\beta = \frac{\{H^+\} [\{ \bar{A}_1A_2H \} + \{ HA_1\bar{A}_2 \}]}{\{ HA_1A_2H \}};$$

$$(V) \quad K_2 = \frac{k_\gamma k_\delta}{k_\gamma + k_\delta} = \frac{\{H^+\} \{ \bar{A}_1\bar{A}_2 \}}{\{ \bar{A}_1A_2H \} + \{ HA_1\bar{A}_2 \}}$$

en introduisant deux nouvelles constantes de dissociation : K_1 constante expérimentale globale de la première dissociation et K_2 , seconde constante expérimentale.

Nous ramenons, ainsi, le problème de la dissociation d'un acide dissymétrique à celui d'un acide symétrique, pour lequel K_1 et K_2 seraient les deux constantes expérimentales. Dans les deux cas, la détermination de ces constantes se fera de façon identique.

Admettons maintenant la validité de la loi de Bjerrum. Elle s'écrira pour l'acide dissymétrique :

$$(VI) \quad \log_{10} \frac{k_\alpha}{k_\beta} = \log_{10} \frac{k_\beta}{k_\gamma} = \frac{N_0 e^2}{2,30 RT D_e r}.$$

Si le diacide est symétrique, il est évident que :

$$k_\alpha = k_\beta; \quad K_1 = 2k_\alpha = 2k_\beta; \quad k_\gamma = k_\delta = 2K_2$$

et l'équation (VI) prend la forme déjà signalée :

$$(II) \quad \log_{10} \frac{K_{1/2}}{2K_2} = \log_{10} \frac{K_1}{4K_2} = \frac{N_0 e^2}{2,30 RT D_e r}.$$

La connaissance de K_1 et K_2 permet de déterminer r dans ce dernier cas. Il est aisé d'établir à partir de (III), (IV), (V) et (VI) la relation :

$$(VII) \quad K_1 \cdot K_2 = k_\alpha \cdot k_\beta \exp - \frac{N_0 e^2}{R T D_e r}, \quad \text{avec} \quad K_1 = k_\alpha + k_\beta,$$

relation qui remplace (II) dans le cas des diacides dissymétriques. Le calcul de r nécessite la détermination des produits $K_1 \cdot K_2$ et $k_\alpha \cdot k_\beta$ ou de K_1 , K_2 et k_α ou k_β .

Choix de la méthode de mesure et hypothèse de Barton (12).

Si on veut comparer K_1 et K_2 , il est essentiel de choisir une méthode de mesure de ces grandeurs, qui permette de les déterminer par une même expérience, dans le même temps et dans les mêmes conditions. De tels avantages se trouvent réalisés dans la méthode dite de titration électrométrique, dont la théorie a été exposée dans le travail fondamental d'Auerbach et Smolczyk (25).

Le procédé consiste à ajouter des quantités de soude connues, à un volume V donné d'une solution du diacide et à mesurer le pH de la solution après chaque addition. Désignons, pour une telle solution, par :

- a la concentration moléculaire en diacide,
- b la concentration moléculaire en soude,
- (H^+) la concentration en ions H^+ ,
- f_0, f', f'' , respectivement, les coefficients d'activité appropriés de l'acide non dissocié, des anions primaires et de l'anion secondaire.

Les conditions d'équilibre et de neutralité donnent immédiatement :

$$a = (HA_1A_2H) + (\bar{A}_1A_2H) + (HA_1\bar{A}_2) + (\bar{A}_1\bar{A}_2) : \text{les symboles } () \text{ représentent les concentrations.}$$

$$b + (H^+) = (\bar{A}_1A_2H) + (HA_1\bar{A}_2) + 2(\bar{A}_1\bar{A}_2) + (OH^-).$$

Si maintenant nous posons :

$$L = b + (\overset{+}{H}) - (\overline{OH}) = (\overline{A_1A_2H}) + (HA_1\overline{A_2}) + 2(\overline{A_1A_2})$$

$$M = a - b - (\overset{+}{H}) + (\overline{OH}) = (HA_1A_2H) - (\overline{A_1A_2})$$

$$N = 2a - b - (\overset{+}{H}) + (\overline{OH}) = 2(HA_1A_2H) + (\overline{A_1A_2H}) + (HA_1\overline{A_2}),$$

on démontre rapidement que :

$$(VIII) \quad \{ \overset{+}{H} \}^2 \frac{L f''}{N f_0} = (k_\alpha + k_\beta) \cdot \{ \overset{+}{H} \} \frac{M f''}{N f'} + (k_\alpha + k_\beta) \cdot \frac{k_\gamma \cdot k_\delta}{k_\gamma + k_\delta}$$

or :

$$K_1 = k_\alpha + k_\beta \quad \text{et} \quad K_2 = \frac{k_\gamma \cdot k_\delta}{k_\gamma + k_\delta};$$

en posant :

$$X = \{ \overset{+}{H} \}^2 \cdot \frac{L f''}{N f_0} \quad \text{et} \quad Y = \{ \overset{+}{H} \} \cdot \frac{M f''}{N f'},$$

l'équation (VIII) devient :

$$(IX) \quad X = K_1 Y + K_1 \cdot K_2.$$

Cette équation, établie par Speakman (11), pour les diacides symétriques, se trouve ainsi étendue aux diacides dissymétriques.

En remplaçant le produit : $K_1 \cdot K_2$, par sa valeur d'après (VII), l'équation (IX) prend la forme définitive :

$$(X) \quad X = K_1 \cdot Y + k_\alpha \cdot k_\beta \exp - \frac{N_0 e^2}{R \cdot T \cdot D_e \cdot r},$$

équation établie par Barton (12).

L'équation (X) peut être traitée comme une équation linéaire. Si on détermine expérimentalement X et Y et si on porte en ordonnée et en abscisse les valeurs correspondantes, on obtient une droite dont la pente est égale à K_1 (avec $K_1 = k_\alpha + k_\beta$), et dont le point d'intersection avec l'axe des ordonnées est égal au terme constant :

$$(VII') \quad K_1 K_2 = k_\alpha k_\beta \exp - \frac{N_0 e^2}{RTD_e r} = k_\alpha k_\beta \cdot w,$$

en posant, suivant la notation de Barton :

$$w = \exp - \frac{N_0 e^2}{RTD_e r}, \quad \text{ou} \quad \frac{N_0 e^2}{2,30RTD_e r} = -\log_{10} w = pw.$$

Il est dès lors possible de déterminer r , si on connaît k_α ou k_β . Ce n'est pas le cas et c'est pourquoi Barton (12) a proposé de prendre, pour k_α ou k_β , la valeur de la constante de dissociation de l'un des

monométhylesters du diacide. Une telle proposition suppose que le remplacement de l'H d'un carboxyle par le groupement $-\text{CH}_3$ ne modifie pas la constante de dissociation de l'autre carboxyle. Cette hypothèse, justifiée dans certains cas, n'est pas, comme nous le verrons, susceptible de généralisation⁽¹⁾.

Nous avons été ainsi conduits à déterminer :

- 1° Les deux constantes thermodynamiques expérimentales K_1 et K_2 .
- 2° Les constantes thermodynamiques des monométhylesters des diacides.

Nous interpréterons, les résultats ainsi obtenus, dans la troisième partie de notre travail.

Partie expérimentale.

L'appareil utilisé pour la mesure du pH est un appareil Metrohm, type E166 à électrode de référence au calomel et à électrode de mesure en verre. L'échelle pH a été étalonnée à $20^\circ \pm 0,2$, avec les tampons suivants :

$$\begin{aligned} pH = 5 & \left\{ \begin{array}{l} 9,668 \text{ g./l. } \text{CH}_3\text{CO}_2\text{H pur} \\ 110,7 \text{ cm}^3/\text{l., soude N} \end{array} \right. & pH = 7 & \left\{ \begin{array}{l} 3,6295 \text{ g./l., } \text{PO}_4\text{H}_2\text{K} \\ 7,1256 \text{ g./l., } \text{PO}_4\text{Na}_2\text{H, } 2\text{OH}_2 \end{array} \right. \\ pH = 3 & \left\{ \begin{array}{l} \text{Phtalate acide de K, } 0,05 \text{ mol./l.} \\ \text{ClH } 0,02 \text{ mol./l.} \end{array} \right. \\ pH = 3,57-3,58 & \text{ (}^2\text{) (bitartrate de K, en solution saturée, dans l'eau).} \end{aligned}$$

Les acides et esters-acides ont été purifiés par cristallisations successives, jusqu'à ce que des analyses titrimétriques donnent une masse moléculaire à 0,5-1 o/o près.

Toutes les solutions ont été faites dans l'eau bidistillée, débarrassée de O_2C .

Les solutions de soude, aussi exemptes que possible de carbonate, ont été conservées sous azote. Elles étaient plus concentrées que les solutions acides et versées à l'aide d'une micro-burette de 2 cm^3 , au 1/100.

Le volume V de la solution acide au départ a été pris égal à 50 cm^3 ou 100 cm^3 , suivant la solubilité des composés. Compte a été tenu de la variation de volume, au cours de la titration.

Pour déterminer K_1 et K_2 nous avons utilisé l'équation (IX) de Speakman, en faisant certaines approximations, conformément aux suggestions de cet auteur, à savoir :

- 1° Une première approximation consiste à confondre l'acti-

(¹) Voir Greenspan (15).

(²) J. J. LINGANE, *Anal. Chem.*, 1947, 19, 810.

tivité $\{\bar{H}^+\}$ avec (\bar{H}^+) , dans les expressions L, M, N. En effet, activité et concentration sont peu différentes dans ce cas et le rôle de (\bar{H}^+) dans L, M, N est en général peu important. L'approximation est ainsi justifiée ⁽¹⁾.

— 2° (OH^-) est négligeable dans toute la région acide : $pH < 7$.

— 3° L'étude des sels en solution montre que f_0 est pratiquement égal à 1 lorsque la force ionique μ est plus petite que 0,01, ce qui a toujours été réalisé.

— 4° f' et f'' ne sont pas connus : mais en solution étendue, ils restent voisins de 1 et peuvent être estimés, d'une façon suffisamment précise, par la loi limite de Debye-Huckel :

$$\log f' = -0,5\sqrt{\mu}, \quad \log f'' = -2\sqrt{\mu}, \quad \log \frac{f''}{f'} = -1,5\sqrt{\mu}.$$

Dans les solutions diluées de l'ordre de 0,001, la force ionique μ peut être prise sans erreur sérieuse égale à $b + \{\bar{H}^+\}$, quand b est plus petit que a , et à $(2b - a)$ quand b est plus grand que a .

Pour déterminer les constantes des esters-acides nous avons utilisé la formule classique :

$$(XI) \quad K = \frac{\{\bar{H}^+\}(\bar{A})f'}{(AH)f_0},$$

dans laquelle $(AH) = a - [b + (\bar{H}^+)]$; $(\bar{A}) = b + (\bar{H}^+)$; a, b, f', f_0 ont les mêmes significations que précédemment.

Calcul des erreurs. Précision des mesures. — Les résultats sur l'acide succinique, comparés à ceux de Speakman (11), nous ont fourni un premier contrôle de l'ensemble de notre technique opératoire. L'étude mathématique du problème a été faite par Auerbach et Smolczyk (25), pour les diacides symétriques. Leur conclusion conduit à prendre des valeurs de (\bar{H}^+) , correspondant à des valeurs de b voisines de $a/2$ et $3a/2$ ($1/4$ et $3/4$ de la titration). Les mêmes résultats se déduisent de la relation de Speakman.

1° *Erreur relative sur K_1 .* — Rappelons la relation de Speakman (IX) : $X = K_1 Y + K_1 K_2$ dans laquelle :

$$X = \frac{\{\bar{H}^+\}^2 L f''}{N}; \quad Y = \frac{\{\bar{H}^+\} M f''}{N f'}.$$

avec :

$$L = b + (\bar{H}^+); \quad N = 2a - [b + (\bar{H}^+)]; \quad M = a - [b + (\bar{H}^+)].$$

⁽¹⁾ Cette approximation n'est plus justifiée dans la région très acide, et plus particulièrement pour l'acide $\alpha\alpha$ -diphénylsuccinique.

Posons : $b = u$, $(\overset{+}{H}) = v$;
 $db = du$, $dv = dv/v \cdot v = -2,30d(pH) \cdot v$.

La relation (IX) nous donne l'erreur relative sur K_1 , soit :

$$\Delta K_1/K_1 = \frac{\Delta(X_2 - X_1)}{X_2 - X_1} + \frac{\Delta(Y_2 - Y_1)}{Y_2 - Y_1} ; \quad \text{avec} \quad X_2 > X_1, \quad Y_2 > Y_1$$

d'où :

$$\Delta K_1/K_1 \leq \frac{\Delta X_2}{X_2 - X_1} + \frac{\Delta X_1}{X_2 - X_1} + \frac{\Delta Y_2}{Y_2 - Y_1} + \frac{\Delta Y_1}{Y_2 - Y_1}.$$

Pour avoir $\Delta K_1/K_1$ aussi petit que possible on est amené à prendre $X_2 - X_1$ et $Y_2 - Y_1$ aussi grands que possible. Comme X et Y sont des fonctions croissantes de $(\overset{+}{H})$ ou décroissantes de b , ceci revient à choisir b_1 et b_2 aussi différents que possible. Mais ces valeurs doivent rendre ΔX_2 , ΔX_1 , ΔY_2 , ΔY_1 aussi petits que possible. Nous sommes donc conduits à étudier dX/X et dY/Y .

Pour ce calcul nous supposons a , f'' , f''/f' constants, ce qui est pratiquement le cas, et da négligeable.

a) $dX/X = 2dv/v + d(u+v)/(u+v) + d(u+v)/[2a - (u+v)]$;

l'erreur absolue ΔX sera :

$$\Delta X \leq 2\Delta v/v \cdot X + 2a \cdot v^2 \frac{1}{[2a - (u+v)]^2} \Delta(u+v) ; \quad \Delta(u+v) = \Delta u + 2,30\Delta(pH) \cdot v.$$

Le terme $\Delta v/v$ dépend uniquement de la précision de l'appareil. Le terme $2a \cdot v^2/[2a - (u+v)]^2$ dépend de la concentration a et de la nature de l'acide. Ce terme est une fonction croissante de v . On pourra donc prendre pour X_1 une valeur v_1 aussi petite que possible, c'est-à-dire pour b_1 une valeur aussi grande que possible.

Mais pour X_2 , on ne devra pas prendre une valeur trop grande pour v_2 ou trop petite pour b_2 , sous peine d'augmenter l'erreur absolue ΔX_2 :

b) $dY/Y = dv/v + d(u+v)/[a - (u+v)] + d(u+v)/[2a - (u+v)]$;

l'erreur absolue sur Y sera :

$$\Delta Y \leq \Delta v/v \cdot Y + v \cdot \frac{[3a - 2(u+v)]}{[2a - (u+v)]^2} \cdot \Delta(u+v).$$

Le terme $\Delta v/v$ dépend uniquement de la précision de l'appareil.

Le terme $v \cdot \frac{[3a - 2(u+v)]}{[2a - (u+v)]^2}$ devient très grand pour v très petit (b voisin de $2a$). Il ne faut donc pas prendre une valeur de b_1 trop grande.

Si on compare les résultats pour X_1 et Y_1 , on est conduit à choisir b_1 voisin de $3a/2$.

Pour Y_2 aucune difficulté, c'est donc en définitive la considération sur X_2 qui importe et on choisira b_2 voisin de $a/2$.

Dans ces conditions, on trouve, avec $\Delta pH = \pm 0,01$, et $\Delta b = \pm 0,01 \cdot 10^{-4}$:

a) Pour l'acide succinique et les acides analogues :

$$\Delta K_1/K_1 \leq \pm 7,6 \text{ o/o}; \quad \Delta pK_1 \leq \pm 0,03.$$

b) Pour l'acide $\alpha\alpha$ -diphénylsuccinique :

$$\Delta K_1/K_1 \leq \pm 12 \text{ o/o}; \quad \Delta pK_1 \leq \pm 0,05.$$

c) Pour l'acide $\alpha\alpha$ -dibenzylsuccinique ($a = 2,5 \cdot 10^{-4}$, faible solubilité) :

$$\Delta K_1/K_1 \leq \pm 12 \text{ o/o}; \quad \Delta pK_1 = \pm 0,05.$$

La précision sur K_1 est fonction de a et K_1 . Elle diminue quand a décroît et quand K_1 croît.

2° *Erreur relative sur K_2* . — Pour les acides succiniques, phényl- et benzyl-succiniques, $\alpha\alpha$ -diphénylglutarique, le calcul de K_2 est fait pour $Y = 0$, c'est-à-dire $b \rightarrow a$; on a $K_1 \cdot K_2 = X_0$, d'où :

$$\Delta K_1/K_1 + \Delta K_2/K_2 = \Delta X_0/X_0; \quad \Delta K_2/K_2 \leq \Delta K_1/K_1 + 0,046 \leq \pm 12 \text{ o/o}; \\ \Delta pK_2 \leq \pm 0,05.$$

Pour les acides succiniques $\alpha\alpha$ -disubstitués, le calcul de K_2 a été fait aux $3/4$ de la neutralisation; $X \rightarrow 0$ et $K_1 \cdot K_2 \rightarrow Y \cdot K_1$, d'où :

$$\Delta K_2/K_2 \leq 2\Delta K_1/K_1 + \Delta Y/Y \quad (b \rightarrow 3a/2)$$

d'où :

$$\pm 15 \text{ o/o} \leq \Delta K_2/K_2 \leq \pm 20 \text{ o/o}; \quad \pm 0,07 \leq \Delta pK_2 \leq \pm 0,09.$$

3° *Erreur relative sur K' ou K''* . — Pour les monoacides $K_2 = 0$ et nous avons $\Delta K/K = \frac{\Delta X}{X} + \frac{\Delta Y}{Y}$, pour X et Y correspondants à la $1/2$ neutralisation. Suivant la nature de l'acide et sa solubilité nous avons : $\pm 5 \text{ o/o} \leq \Delta K/K \leq \pm 10 \text{ o/o}$, soit $\pm 0,03 \leq \Delta pK \leq \pm 0,05$.

Cette discussion montre en définitive que la précision dépend en premier lieu de ΔpH , c'est-à-dire de l'erreur due à l'appareil, et en second lieu de la nature de l'acide (valeur de K_1 et solubilité). Elle permet de fixer les meilleures conditions opératoires dans chaque cas.

CHAPITRE PREMIER

DÉTERMINATION DE K_1 ET K_2

A. — PRÉPARATION DES SOLUTIONS ACIDES. — a et b ont les significations déjà données :

1° *Acide succinique* : $\text{CH}_2(\text{CO}_2\text{H}) - \text{CH}_2 - \text{CO}_2\text{H}$.

Calculé $M = 118$; Trouvé $M = 118,3$.

$a = 0,001$; Volume de la solution utilisée : $V = 50 \text{ cm}^3$.

Soude utilisée : $0,02N$; Equivalent en soude : 5 cm^3 .

2° *Acide phénylsuccinique* : $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{CH}(\text{CO}_2\text{H}) - \text{CH}_2 - \text{CO}_2\text{H}$. — Cet acide a été préparé suivant la méthode indiquée par les *Synthèses Organiques* (26). Transformé en anhydride, celui-ci est purifié, puis hydrolysé par l'eau bouillante.

$F = 167^\circ$ au bain de Hg. Calculé $M = 194$; Trouvé $M = 195$.

$a = 0,001$; Volume de la solution utilisée : $V = 50 \text{ cm}^3$.

Soude utilisée : $0,02N$; Equivalent en soude : 5 cm^3 .

3° *Acide benzylsuccinique* : $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{CH}_2 - \text{CH}(\text{CO}_2\text{H}) - \text{CH}_2 - \text{CO}_2\text{H}$. — Cet acide a été préparé suivant la méthode indiquée par Papadakis (27). Transformé en anhydride, celui-ci est hydrolysé par l'eau bouillante.

$F = 161^\circ$ au bain de Hg. Calculé $M = 208$; Trouvé $M = 207$.

$a = 0,001$; Volume de la solution utilisée : $V = 50 \text{ cm}^3$.

Soude utilisée : $0,02N$; Equivalent en soude : 5 cm^3 .

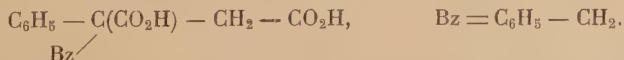
4° *Acide $\alpha\alpha$ -diphénylsuccinique* : $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}(\text{CO}_2\text{H}) - \text{CH}_2 - \text{CO}_2\text{H}$. — Cet acide a été préparé suivant le procédé indiqué par F. Salmon-Legagneur (18).

$F = 197^\circ - 199^\circ$. Calculé $M = 270$; Trouvé $M = 272$.

$a = 0,001$; Volume de la solution utilisée : $V = 50 \text{ cm}^3$.

Soude utilisée : $0,02N$; Equivalent en soude : 5 cm^3 .

5° *Acide α -phényl α -benzylsuccinique* :

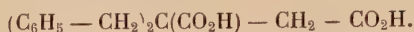


Cet acide a été préparé comme indiqué dans la première partie, chapitre premier.

$F = 195^\circ - 196^\circ$. Calculé $M = 284$; Trouvé $M = 285,4$.

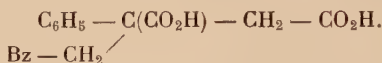
$a = 0,001$; Volume de la solution acide utilisée : 50 cm^3 .

Soude utilisée : $0,02N$; Equivalent en soude : 5 cm^3 .

6° *Acide α -dibenzylsuccinique* :

Cet acide a été préparé comme indiqué dans la première partie, chapitre II.

F (fusion instantanée) = 200°-201°. Calculé M = 298 ; Trouvé M = 300.
 $a = 0,00025$; $b = 0,00008$; Volume de la solution utilisée : 100 cm³.
 Soude utilisée : 0,02N ; Equivalent en soude : 2,50 cm³.

7° *Acide α -phényl α -phénoéthylsuccinique* :

Cet acide a été préparé suivant la méthode indiquée par F. Salmon-Legagneur (8).

F = 178°-179°. Calculé M = 298 ; Trouvé M = 298-300.
 $a = 0,00088$; Volume de la solution utilisée : 50 cm³.
 Soude utilisée : 0,02N ; Equivalent en soude : 4,40 cm³.

8° *Acide α -diphénylglutarique* :

Cet acide a été préparé suivant la méthode indiquée par F. Salmon-Legagneur (1).

F = 194°. Calculé M = 284 ; Trouvé M = 283.
 $a = 0,001$; Volume de la solution utilisée : 50 cm³.
 Soude utilisée : 0,02N ; Equivalent en soude : 5 cm³.

B. — RÉSULTATS. — Les mesures ont été faites en double ou en triple et nous avons pris pour chaque pH la valeur moyenne. Les calculs et les valeurs de X et Y sont portés dans les tableaux (I à VIII). Le graphique correspondant donne K₁ et le produit K₁.K₂, d'où K₂. Les graphiques 4, 5, 6 et 7 montrent que la détermination de K₂, dont la valeur devient très faible pour les acides succiniques α -disubstitués, est illusoire par ce procédé. Une meilleure détermination a été obtenue en s'appuyant sur la remarque suivante : pour ces diacides, aux 3/4 de la titration ($b = 3a/2$), on a pratiquement K₂ = Y. Ce sont les valeurs ainsi obtenues qui figurent sur les tableaux correspondants.

TABLEAU I

Acide succinique : $C_4H_6O_4$.

OHNa cm ³	pH	$a \cdot 10^4$	$b \cdot 10^4$	$\mu \cdot 10^4$	$X \cdot 10^{10}$	$Y \cdot 10^5$
1,00	4,12	9,80	3,92	4,68	16,33	2,42
1,25	{ 4,24 4,23	9,76	4,88	5,47	{ 11,49 12,12	{ 1,62 1,66
1,40	4,30	9,73	5,45	5,95	9,88	1,29
1,60	4,40	9,69	6,20	6,60	7,30	0,88
2	4,62	9,615	7,69	7,93	3,55	0,32
2,50	4,90	9,52	9,52	9,65	1,41	— 0,015
3,75	5,58	9,30	13,95	18,59	0,17	— 0,23

$$pK_1 = 4,21 \pm 0,03; K_1 = 6,2 \cdot 10^{-5}; pK_2 = 5,63 \pm 0,05;$$

$$K_2 = 2,4 \cdot 10^{-6}.$$

$$pK_1 = 4,21 \text{ (Speakman)} \quad pK_2 = 5,66 \text{ (Speakman)}.$$

TABLEAU II

Acide phénylsuccinique : $C_{10}H_{10}O_4$.

1,00	{ 3,85 3,86	9,80	3,92	{ 5,32 5,30	{ 68,31 63,52	{ 4,07 4,00
1,25	3,95	9,76	4,88	6,00	49,49	2,87
1,40	4,03	9,73	5,45	6,37	37,83	2,19
1,60	4,12	9,69	6,20	6,96	28,55	1,52
2	4,34	9,61	7,69	8,15	13,48	0,55
2,50	4,65	9,52	9,52	9,52	4,57	— 0,049
3,75	5,41	9,30	13,95	18,59	0,37	— 0,34

$$pK_1 = 3,78 \pm 0,03; K_1 = 16,5 \cdot 10^{-5}; pK_2 = 5,55 \pm 0,05;$$

$$K_2 = 2,8 \cdot 10^{-6}.$$

TABLEAU III

Acide benzylsuccinique : $C_{11}H_{12}O_4$.

$$pK_1 = 4,11 \pm 0,03; K_1 = 7,75 \cdot 10^{-5}; pK_2 = 5,65 \pm 0,05;$$

$$K_2 = 2,3 \cdot 10^{-6}.$$

TABLEAU IV

Acide α -diphénylsuccinique : $C_{16}H_{14}O_4$.

OHNa cm ³	pH	$a \cdot 10^4$	$b \cdot 10^4$	$\mu \cdot 10^4$	$X \cdot 10^9$	$Y \cdot 10^5$
0	{ 3,23 3,22	10	0	6,03	139,4	1,57
0,40	{ 3,30 3,31	9,92	1,59	6,60	{ 111,2 103,5	{ 1,151 1,153
0,80	3,41	9,84	3,15	7,04	74,33	0,787
1	3,48	9,80	3,92	7,23	57,95	0,642
1,25	3,57	9,76	4,88	7,57	40,46	0,448
1,40	3,63	9,73	5,45	7,79	32,28	0,353
2	4,09	9,615	7,69	8,50	4,58	0,076

$$pK_1 = 3,05 \pm 0,05; K_1 = 89 \cdot 10^{-5}; pK_2 = 7,30 \pm 0,10;$$

$$K_2 = 5,0 \cdot 10^{-8}.$$

TABLEAU V

Acide α -phényl α -benzylsuccinique : $C_{17}H_{16}O_4$.

OHNa cm ³	pH	$a \cdot 10^4$	$b \cdot 10^4$	$\mu \cdot 10^4$	$X \cdot 10^{10}$	$Y \cdot 10^5$
1,00	{ 3,80 3,79	9,80	3,92	5,54	{ 93,04 97,42	{ 4,42 4,52
1,25	3,91	9,76	4,88	6,11	61,54	3,07
1,40	4,00	9,73	5,45	6,45	44,09	2,31
1,60	4,10	9,69	6,20	6,99	31,55	1,58
2	4,45	9,61	7,69	8,05	7,95	0,45
2,50	5,24	9,52	9,52	9,58	0,290	— 0,003
3,75	6,40	9,30	13,95	18,59	$3,89 \cdot 10^{-3}$	— 0,034

$$pK_1 = 3,69 \pm 0,03; K_1 = 20,5; pK_2 = 6,47 \pm 0,05; K_2 = 3,2 \cdot 10^{-7}.$$

TABLEAU VI

Acide α -dibenzylsuccinique : $C_{18}H_{18}O_4$.

0	4,14	2,50	0,80	1,52	21,75	1,98
0,10	4,22	2,50	0,999	1,60	16,17	1,52
0,225	4,31	2,49	1,25	1,73	12,06	1,09
0,30	4,38	2,49	1,396	1,81	9,34	0,852
0,40	4,50	2,49	1,59	1,91	5,83	0,570
0,50	4,64	2,49	1,79	2,02	3,36	0,345
0,60	{ 4,84 4,85	2,485	1,99	2,13	{ 1,47 1,40	{ 0,17 0,168
1,875	{ 6,61 6,62	2,46	3,695	4,83	$0,168 \cdot 10^{-2}$	— 0,024

$$pK_1 = 3,96 \pm 0,05; K_1 = 10,9 \cdot 10^{-5}; pK_2 = 6,66 \pm 0,07;$$

$$K_2 = 2,2 \cdot 10^{-7}.$$

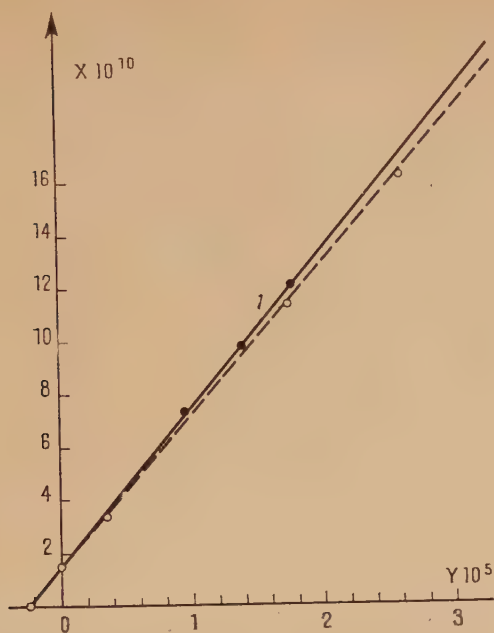


Fig. 1. — Acide succinique.

$$\text{Droite } X = K_1 Y + K_1, K_2.$$

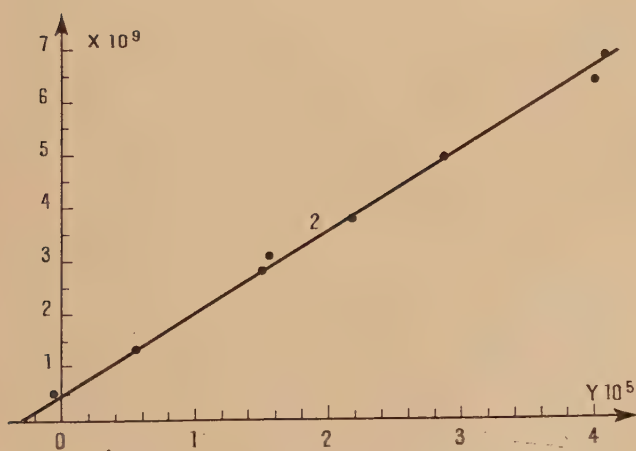


Fig. 2. — Acide phénylsuccinique.

$$\text{Droite } X = K_1 Y + K_1, K_2.$$

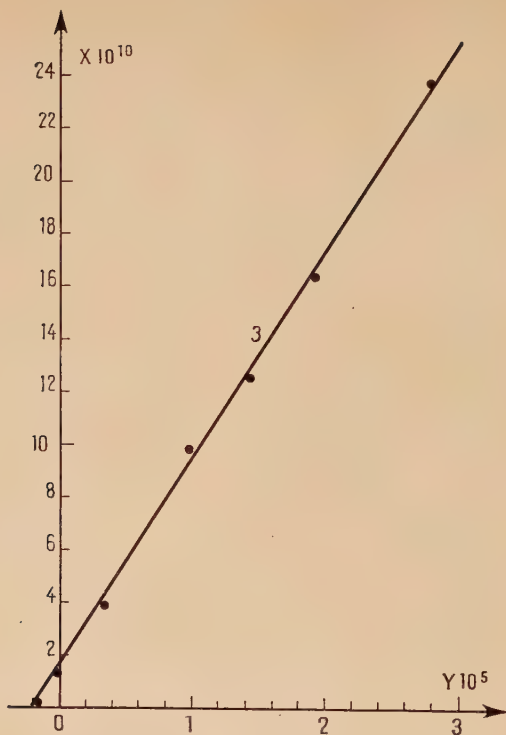
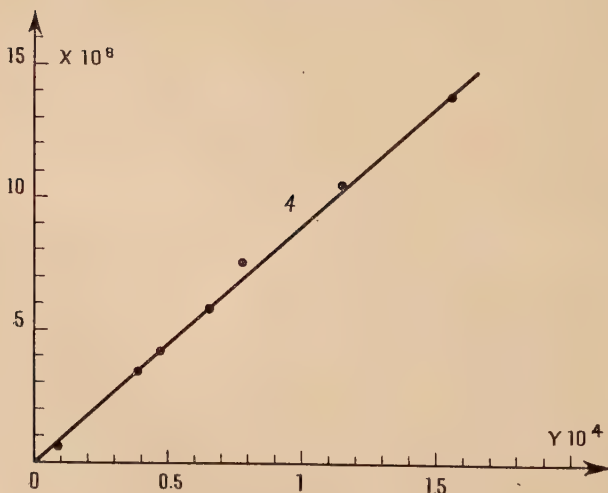
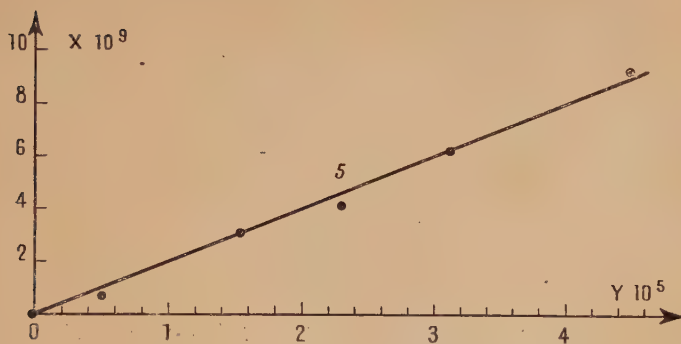


Fig. 3. — Acide benzylsuccinique.

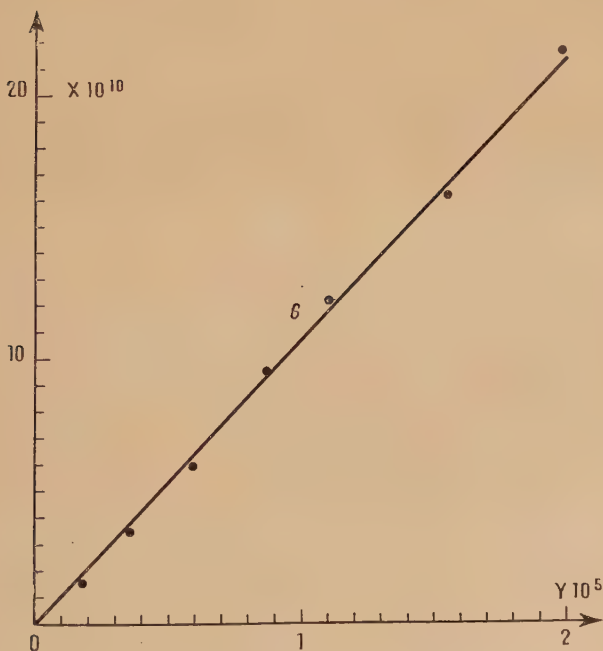
$$\text{Droite } X = K_1 Y + K_1 \cdot K_2.$$

Fig. 4. — Acide α -diphénylsuccinique.

$$\text{Droite } X = K_1 Y + K_1 \cdot K_2.$$

Fig. 5. — Acide α -phényl α -benzylsuccinique.

$$\text{Droite } X = K_1 Y + K_1 K_2.$$

Fig. 6. — Acide $\alpha\alpha$ -dibenzylsuccinique.

$$\text{Droite } X = K_1 Y + K_1 K_2.$$

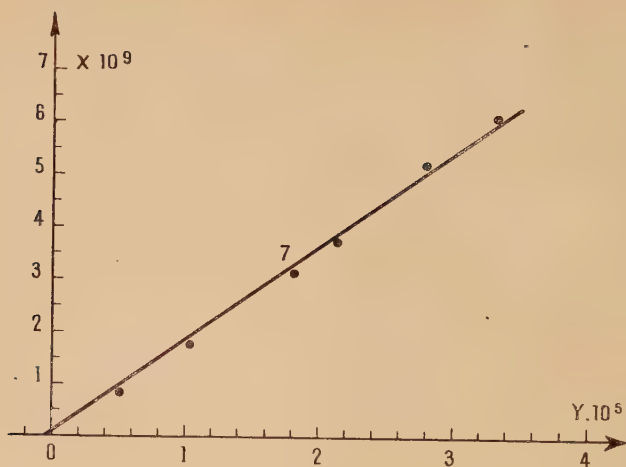


Fig. 7. — Acide α -phényl- α -phénoéthylsuccinique.

$$\text{Droite } X = K_1 Y + K_1, K_2.$$

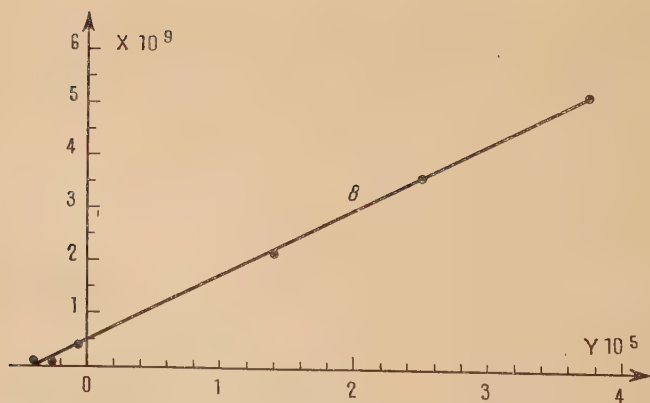


Fig. 8. — Acide α -diphénylglutarique.

$$\text{Droite } X = K_1 Y + K_1, K_2.$$

TABLEAU VII

Acide α -phényl α -phénoéthylsuccinique : $C_{19}H_{20}O_4$.
 $pK_1 = 3,74 \pm 0,03$; $K_1 = 18 \cdot 10^{-6}$; $pK_2 = 6,52 \pm 0,05$;
 $K_2 = 3,0 \cdot 10^{-7}$.

TABLEAU VIII

Acide $\alpha\alpha$ -diphénylglutarique : $C_{17}H_{16}O_4$.

1,00	3,90	9,80	3,92	5,18	51,18	3,73
1,25	4,01	9,76	4,88	5,85	36,66	2,57
1,40	4,09	9,73	5,45	6,26	27,94	1,96
1,60	4,17	9,69	6,20	6,88	22,30	1,39
2	4,37	9,615	7,69	8,12	11,65	0,520
2,50	4,64	9,52	9,52	9,52	4,77	— 0,050
3	4,92	9,43	11,32	13,2	1,88	— 0,286
3,75	5,33	9,30	13,95	18,59	0,544	— 0,410

$pK_1 = 3,91 \pm 0,03$; $K_1 = 12,4 \cdot 10^{-6}$; $pK_2 = 5,38 \pm 0,05$;
 $K_2 = 4,2 \cdot 10^{-6}$.

CHAPITRE II

DÉTERMINATION DES CONSTANTES K' ET K'' DES ESTERS-ACIDES. PRÉPARATION DES SOLUTIONS ET MESURES

a et b ont les significations déjà données. La concentration initiale a varie de 0,001 à 0,00032 pour les composés les moins solubles. Dans ce dernier cas une quantité calculée de soude titrée a été ajoutée à la solution-mère. Tous les esters-acides ont été préalablement dissous dans 5 à 10 cm³ d'éthanol pur, pour 1 litre de solution. Il faut en effet éviter tout chauffage au sein de l'eau susceptible d'hydrolyser partiellement l'ester-acide étudié.

Les mesures ont été réalisées aux concentrations a et $a/2$, pour chaque ester-acide, au voisinage de la 1/2 neutralisation (température $20^\circ \pm 0,2$) et les calculs effectués conformément à la relation (XI), p. 872.

Les exigences de l'impression nous obligent à supprimer les tableaux de ces calculs. Nous donnerons donc simplement les valeurs des pK et des K .

1° Esters-acides méthyliques phénylsucciniques.

Les deux esters-acides isomères (I) et (II) ont été préparés respectivement, par estérification directe du diacide et par saponification

partielle du diester méthylique, suivant les méthodes indiquées par Anschütz (28), Wegscheider et Hecht (29). (I) a été purifié par cristallisations successives dans le méthanol aqueux à 20 o/o.

$\alpha = 0,001$; $V =$ Volume solution ester-acide : 50 cm³ ; Soude : 0,02N.

α -Acide β -méthylester (I) : C₁₁H₁₂O₄. $F = 89^{\circ}$ -90° pour 92° (28).

pK' moyen = 4,05 K' moyen = 8,9. 10⁻⁵.

β -Acide α -méthylester (II) : C₁₁H₁₂O₄. $F = 102^{\circ}$ -103° (28).

pK'' moyen = 4,35 K'' moyen = 4,4. 10⁻⁵.

2° Esters-acides méthyliques $\alpha\alpha$ -diphénylsucciniques.

Les deux esters-acides isomères (I) et (II) ont été préparés suivant le mode opératoire indiqué par F. Salmon-Legagneur (17).

α -Acide β -méthylester (I) : C₁₇H₁₆O₄. $F = 141^{\circ}$ -143°.

$\alpha = 0,0005$; b départ : 0,000205 ; $V = 50$ cm³ ; Soude : 0,01N.

pK' moyen = 3,90 K' moyen = 12,6. 10⁻⁵.

β -Acide α -méthylester (II) : C₁₇H₁₆O₄. $F = 183^{\circ}$ -184°.

$\alpha = 0,0003$; b départ : 0,00014 ; $V = 50$ cm³ ; Soude : 0,01N.

pK'' moyen = 4,49 K'' moyen = 3,4. 10⁻⁵.

3° Esters-acides éthyliques $\alpha\alpha$ -diphénylsucciniques.

Les deux esters-acides ont été préparés suivant la méthode indiquée par F. Salmon-Legagneur (17).

$\alpha = 0,0005$; b départ : 0,00016 ; $V = 50$ cm³ ; Soude : 0,02N.

α -Acide β -éthylester (I) : C₁₈H₁₈O₄. $F = 144^{\circ}$ -146°.

pK' moyen = 4,05 K' moyen = 8,9. 10⁻⁵.

β -Acide α -éthylester (II) : C₁₈H₁₈O₄. $F = 137^{\circ}$ -138°.

pK'' moyen = 4,52 K'' moyen = 3,0. 10⁻⁵.

4° Esters-acides méthyliques α -phényl α -benzylsucciniques.

Les deux esters-acides isomères (I) et (II) ont été préparés suivant la méthode indiquée dans la première partie, chapitre premier.

α -Acide β -méthylester (I) : C₁₈H₁₈O₄. $F = 118^{\circ}$.

$\alpha = 0,0005$; b départ : 0,00014 ; $V = 50$ cm³ ; Soude : 0,01N.

pK' moyen = 4,05 K' moyen = 8,9. 10⁻⁵.

β -Acide α -méthylester (II) : $C_{18}H_{18}O_4$. $F = 85^\circ-86^\circ$.

$a = 0,000333$; b départ : $0,00014$; $V = 50 \text{ cm}^3$; Soude : $0,01N$.
 pK'' moyen $= 4,46$ K'' moyen $= 3,5 \cdot 10^{-5}$.

5° *Esters-acides méthyliques $\alpha\alpha$ -dibenzylsucciniques.*

Les deux esters-acides isomères (I) et (II) ont été préparés suivant la méthode indiquée dans la première partie, chapitre second.

$a = 0,000320$; b départ : $0,00014$; $V = 50 \text{ cm}^3$; Soude : $0,01N$.

α -Acide β -méthylester (I) : $C_{19}H_{20}O_4$. $F = 110^\circ$.

pK' moyen $= 4,48$ K' moyen $= 3,3 \cdot 10^{-5}$.

β -Acide α -méthylester (II) : $C_{19}H_{20}O_4$. $F = 109^\circ-110^\circ$.

pK'' moyen $= 4,67$ K'' moyen $= 2,2 \cdot 10^{-5}$.

6° *Esters-acides méthyliques $\alpha\alpha$ -diphénylglutariques.*

Les deux esters-acides isomères ont été préparés suivant la technique indiquée par F. Salmon-Legagneur (1).

$a = 0,00048$; b départ : $0,00016$; $V = 50 \text{ cm}^3$; Soude : $0,02N$.

α -Acide γ -méthylester (I) : $C_{18}H_{18}O_4$. $F = 111^\circ$.

pK' moyen $= 4,00$ K' moyen $= 10 \cdot 10^{-5}$.

γ -Acide α -méthylester (II) : $C_{18}H_{18}O_4$. $F = 129^\circ$.

pK'' moyen $= 4,66$ K'' moyen $= 2,2 \cdot 10^{-5}$.

TROISIÈME PARTIE

INTERPRÉTATION DES RÉSULTATS

COURBES DE TITRATION. — Les graphiques (9) et (10) représentent les courbes de titration des diacides étudiés. Elles sont analogues à celles des diacides symétriques de mêmes constantes expérimentales thermodynamiques K_1 et K_2 . Ces courbes se répartissent en deux groupes nettement distincts :

Le premier groupe comprend les acides succinique, phénylsucci-

nique, benzylsuccinique et $\alpha\alpha$ -diphénylglutarique. La substitution d'un radical phényle ou benzyle dans l'acide succinique, de deux radicaux phényles dans l'acide glutarique, modifie d'une façon peu sensible l'allure de la courbe de titration. Le rapport des constantes K_1/K_2 varie seulement de 25 à 60 et les points d'inflexion sont peu marqués (courbes 1, 2, 5, 8).

Le second groupe comprend les acides succiniques $\alpha\alpha$ -disubstitués.

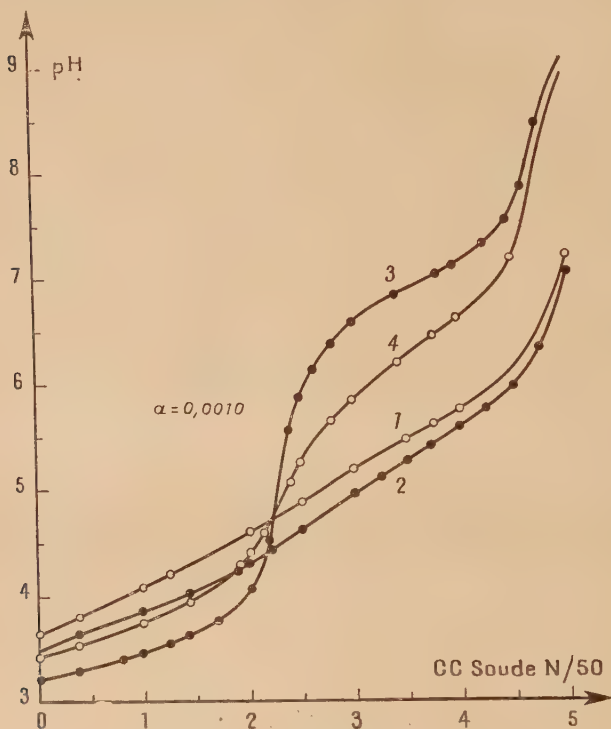


Fig. 9. — Courbes de titration.

1. Acide succinique ; 2. Acide phénylsuccinique ; 3. Acide $\alpha\alpha$ -diphénylsuccinique ; 4. Acide α -phényl α -benzylsuccinique.

La double substitution en $\alpha\alpha$ modifie profondément l'allure de la courbe de titration. Le rapport des constantes K_1/K_2 augmente considérablement et passe de 25 à environ 20 000 pour deux C_6H_5 —, de 25 à 640 pour un C_6H_5 — et un C_6H_5 — CH_2 —, de 25 à 500 pour deux C_6H_5 — CH_2 —. Le point d'inflexion, correspondant à la $1/2$ titration, apparaît avec une très grande netteté (courbes 3, 4, 6, 7).

Alors que le point d'équivalence se situe sensiblement à la neutra-

lité, pour les diacides du premier groupe, il correspond pour les diacides du second groupe à un pH compris entre 9 et 10. Il en résulte, immédiatement, une conséquence pratique, pour les dosages acidimétriques de ces composés.

Les premiers diacides sont dosables en présence de phénol-phtaléine; pour les seconds il faut faire appel à un indicateur coloré dont la zone de virage se situe entre $pH=9$ et $pH=10$. C'est sensible-

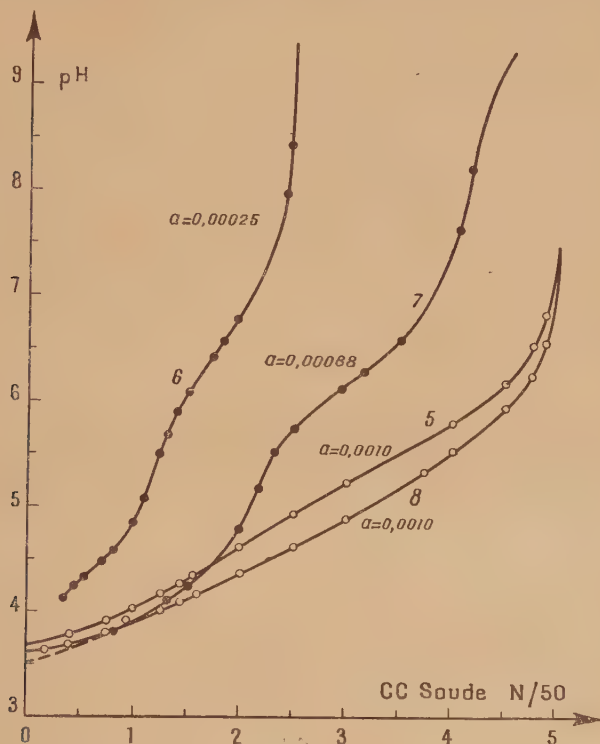


Fig. 10. — Courbes de titration.

5 Acide benzylsuccinique ; 6. Acide $\alpha\alpha$ -dibenzylsuccinique ; 7. Acide α -phényl α -phénoéthylsuccinique ; 8. Acide $\alpha\alpha$ -diphénylglutarique.

ment le cas de la thymol-phtaléine (9,3-10,4) et nous l'avons utilisée avec succès.

INFLUENCE DE LA NATURE ET DU NOMBRE DE RADICAUX SUBSTITUANTS SUR K_1 , K_2 , K' et K'' . — Le tableau IX rassemble les résultats de nos mesures :

K' , k_α et k_β correspondent à la dissociation du carboxyle en α .

K'' , k_β et k_γ correspondent à la dissociation du carboxyle en β ou γ .

TABLEAU IX

Constantes de dissociation : K_1 , K_2 , K' et K'' à 20° .

Diacides	pK_1	$K_1 \cdot 10^3$	pK_2	$K_2 \cdot 10^7$	$K' \cdot 10^5$	$K'' \cdot 10^3$	$K_1 =$ $k_\alpha + k_\beta$ $\cdot 10^3$	$K' + K''$ $\cdot 10^3$	$K_1 = (K' + K'')$ $\cdot 10^5$
$\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CO}_2\text{H} \\ \\ \text{CH}_2 - \text{CO}_2\text{H} \end{array}$	4,21	6,2	5,63	24	$\begin{array}{c} 3,2 \\ 3,1 \end{array}$	$\begin{array}{c} 3,2 \\ 3,1 \end{array}$	6,2	$\begin{array}{c} 6,4 \\ 6,2 \end{array}$	$\begin{array}{c} 0,2 \\ 0 \end{array}$
$\begin{array}{c} \varphi - \text{CH} - \text{CO}_2\text{H} \\ \\ \text{CH}_2 - \text{CO}_2\text{H} \end{array}$	3,78	16,5	5,55	28	8,9	4,4	16,5	13,3	3,2
$\begin{array}{c} \text{B}_2 - \text{CH} - \text{CO}_2\text{H} \\ \\ \text{CH}_2 - \text{CO}_2\text{H} \end{array}$	4,11	7,75	5,65	23			7,75		
$\begin{array}{c} \varphi - \text{C} - \text{CO}_2\text{H} \\ \\ \text{CH}_2 - \text{CO}_2\text{H} \end{array}$	3,05	89	7,30	0,50	$\begin{array}{c} \text{M } 12,6 \\ \text{E } 8,9 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{M } 3,4 \\ \text{E } 3,0 \end{array}$	$\begin{array}{c} 89 \\ 89 \end{array}$	$\begin{array}{c} 16 \\ 12 \end{array}$	$\begin{array}{c} 73 \\ 77 \end{array}$

$\begin{array}{c} \varphi - C - CO_2H \\ \\ B_2 - CH_2 - CO_2H \end{array}$	3,69	20,5	6,47	3,2	8,9	3,5	20,5	12,4	8,1
$\begin{array}{c} B_2 - C - CO_2H \\ \\ B_2 - CH_2 - CO_2H \end{array}$	3,96	10,9	6,66	2,2	3,3	2,2	10,9	5,5	5,4
$\begin{array}{c} \varphi - C - CO_2H \\ \\ B_2 - CH_2 - CH_2 - CO_2H \end{array}$	3,745	18,0	6,52	3,0			18		
$\begin{array}{c} CH_2 - CO_2H \\ \\ CH_2 - CH_2 - CO_2H \end{array}$	4,39 ⁽¹⁾	4,1	5,55 ⁽¹⁾	32	2,05	2,05	4,1	4,1	0
$\begin{array}{c} \varphi \\ \diagup \quad \diagdown \\ C - CO_2H \\ \\ CH_3 - CH_2 - CO_2H \end{array}$	3,91	12,4	5,38	42	10	2,2	12,4	12,3	0,2

(¹) pK_1 et pK_2 sont les valeurs données par Speakman, pour cet acide.

La dernière colonne donne les valeurs de la différence :

$$D = K_1 - (K' + K'') = (k_x + k_\beta) - (K' + K'').$$

Cette valeur doit être nulle, dans le cas où l'hypothèse de Barton est vérifiée et par suite applicable au calcul de la distance r des carboxyles.

Le tableau indique également les valeurs de K' et K'' des esters-acides éthyliques (E) de l'acide $\alpha\alpha$ -diphénylsuccinique.

φ désigne le radical $C_6H_5 -$;

B_z désigne le radical $C_6H_5 - CH_2 -$.

L'examen de ce tableau met immédiatement, en évidence, les faits suivants :

1° *Substitution par un radical $C_6H_5 -$. Acide phénylsuccinique.* — La substitution d'un H de l'acide succinique par un radical $C_6H_5 -$ augmente nettement la première dissociation globale. K_1 passe de 6,2 à 16,5. 10^{-5} . Elle modifie de façon peu sensible K_2 : 28. 10^{-7} au lieu de 24. 10^{-7} : le rapport K_1/K_2 croît et devient égal à 60, mais l'allure de la courbe de titration reste inchangée (Courbe 2, graph. 9).

Dans les esters-acides l'influence de la substitution est surtout sensible sur K' qui passe de 3,1 à 8,9. 10^{-5} . K'' croît également mais dans une proportion moindre (4,4 au lieu de 3,1. 10^{-5}).

L'explication de ces résultats est immédiate d'après les théories nouvelles : $C_6H_5 -$, radical électrophile, « désature » en électrons son carbone d'attache et l'effet se transmet par induction jusqu'à l'O de $-OH$. Cet O, devenant moins négatif, a une tendance plus grande à lâcher son proton. Il en résulte une augmentation de la constante de dissociation. Cet effet est surtout sensible sur le carboxyle en α . C'est en conséquence ce carboxyle qui sera le plus dissocié (28) (29).

La différence $D = K_1 - (K' + K'')$ est relativement peu importante (18 0/0) mais en toute rigueur l'hypothèse de Barton n'est pas vérifiée.

Les constantes K_1 , K' et K'' ont été déterminées antérieurement par Süss (30), Weigscheider et Hecht (29). Ces auteurs donnent les valeurs suivantes à 25° : $10^5 \cdot K_1 = 16,4$; $10^5 \cdot K' = 11$; $10^5 \cdot K'' = 4,9$. Ces résultats concordent avec les nôtres pour K_1 et K'' , mais diffèrent assez sensiblement pour K' . Ils vérifient mieux l'hypothèse précédente. La valeur de K'' nous paraît légèrement élevée.

2° *Substitution par un radical $C_6H_5 - CH_2 -$. Acide benzylsuccinique.* — La substitution par un radical $C_6H_5 - CH_2 -$ augmente légèrement la première dissociation globale : $10^5 \cdot K_1$ passe de 6,2 à 7,75, pendant que K_2 ne varie pratiquement pas. L'éloignement du radical φ par un $-CH_2 -$, atténue son effet sur le carboxyle même le plus proche. Le rapport K_1/K_2 est égal à 33 et il n'y a pas de changement dans la courbe de titration (Courbe 5, graph. 10).

Il ne nous a pas été possible de mesurer les constantes K' et K'' ;

les deux esters-acides isomères n'ont pu être isolés de façon certaine. Du fait que B_z ne modifie pratiquement ni K_1 , ni K_2 , il y a tout lieu de penser que K' et K'' sont peu différentes de k_α et k_β , et que l'hypothèse de Barton se vérifie pour ces constantes.

K_1 a été antérieurement déterminé par Walden (31) : $10^5 K_1 = 9,1$ à 25° .

3° *Substitution par deux radicaux C_6H_5 —. Acide $\alpha\alpha$ -diphénylsuccinique.* — La double substitution phénylée en α produit une variation considérable des constantes K_1 et K_2 : $10^5 K_1$ passe de 6,2 à 89 ; $10^5 K_2$ de 24 à 0,50 et leur rapport de 25 à 20 000. Ces résultats, comme nous l'avons déjà indiqué, se traduisent nettement sur la courbe de titration (Courbe 3, graph. 9).

La constante K' est plus élevée que K'' et cette dernière est peu modifiée. L'introduction d'un deuxième radical C_6H_5 — augmente encore la dissociation du carboxyle en α . Ceci est conforme à l'explication donnée pour l'acide phénylsuccinique.

La différence $D = 73$ (83 o/o) montre qu'il n'est pas possible d'admettre l'hypothèse de Barton. Le remplacement d'un $—CO_2H$ par un $—CO_2CH_3$ est de nature à modifier, dans certains cas et d'une façon très sensible, k_α et k_β .

L'augmentation très nette du rapport K_1/K_2 , et la non-vérification de l'hypothèse de Barton traduisent une profonde modification de la structure de l'acide $\alpha\alpha$ -diphénylsuccinique.

4° *Substitution par deux radicaux : C_6H_5 — et $C_6H_5 — CH_2 —$; acide α -phényl α -benzylsuccinique.* — La substitution des deux radicaux φ et B_z en α , conduit à une conclusion sensiblement analogue, mais les variations des constantes sont moins importantes et le rapport K_1/K_2 ne dépasse pas 640 (Courbe 4, graph. 9).

La constante K' , toujours supérieure à K'' conserve une valeur analogue à celle de l' α -acide β -méthylesterphénylsuccinique, ce qui est normal. K'' ne subit pratiquement pas de changement.

La différence $D = 8,1$ est relativement importante (40 o/o) et, dans ce cas également, l'hypothèse de Barton ne se trouve pas vérifiée.

5° *Substitution par deux radicaux : $C_6H_5 — CH_2 —$; acide $\alpha\alpha$ -dibenzylsuccinique.* — La double substitution benzylée augmente la constante K_1 , mais on constate surtout une diminution très notable de K_2 et le rapport K_1/K_2 passe de 25 à 495 (Courbe 6, graph. 10).

La constante K' reste encore supérieure à K'' , mais leurs valeurs se rapprochent et il est logique de conclure, comme dans le cas de l'acide benzylsuccinique, à une influence propre peu marquée des radicaux B_z sur la dissociation des groupements carboxyles.

La différence $D = 5,4$ est du même ordre d'importance (50 o/o) que pour l'acide précédent, et l'hypothèse de Barton n'est pas davantage vérifiée.

6° *Substitution par deux radicaux*: C_6H_5- et $C_6H_5-CH_2-CH_2-$; *acide α -phényl α -phénoéthylsuccinique*. — L'observation du tableau conduit aux mêmes conclusions que pour l'acide α -phényl α -benzylsuccinique (Courbe 7, graph. 10).

L'examen des résultats précédents, pour les acides succiniques $\alpha\alpha$ -disubstitués, permet donc de conclure :

- a) à une augmentation très notable du rapport K_1/K_2 ;
- b) à la non-validité de l'hypothèse de Barton.

L'étude de certaines propriétés chimiques de ces diacides, telles que l'anhydrisation, la formation d'imides et d'anilides, suggère l'idée d'un fort rapprochement des deux carboxyles dans la molécule. Si un tel fait structural est responsable des résultats trouvés, réciproquement l'éloignement des deux carboxyles doit avoir pour conséquence :

- a) une réduction importante du rapport K_1/K_2 ;
- b) la validité de l'hypothèse de Barton.

C'est pourquoi nous avons procédé à des mesures analogues, sur l'acide $\alpha\alpha$ -diphénylglutarique, dont la molécule comporte toujours deux radicaux C_6H_5- en α , mais un $-CH_2-$ supplémentaire.

7° *Acide $\alpha\alpha$ -diphénylglutarique*. — Si on compare les résultats à ceux de l'acide glutarique, on constate que :

- K_1 passe de 4,1 à $12 \cdot 10^{-5}$ (augmentation due aux radicaux φ).
- K_2 passe de 32 à $42 \cdot 10^{-7}$: peu de changement.
- K_1/K_2 passe de 12 à 30.

On retrouve pour ce rapport une valeur analogue à celle des acides succinique et benzylsuccinique. La courbe de titration est du même type (Courbe 8, graph. 10).

K' toujours supérieure à K'' , prend une valeur comparable à celle de l' α -acide β -méthylester $\alpha\alpha$ -diphénylsuccinique, ce qui est normal.

K'' ne varie pratiquement pas.

La différence $D=0,2$ est très faible et l'hypothèse de Barton se trouve vérifiée à 0,2 o/o près, erreur inférieure aux erreurs expérimentales.

Ces derniers résultats viennent étayer l'idée d'un fort rapprochement des deux groupements carboxyles, dans les molécules des acides succiniques $\alpha\alpha$ -disubstitués. Il était intéressant de tenter de calculer la distance r des deux carboxyles et de chiffrer ainsi la grandeur du rapprochement.

CALCUL DE LA DISTANCE r DES DEUX GROUPEMENTS CARBOXYLES. — La relation (VII), p. 869, donne :

$$A = \text{terme constant} = K_1 \cdot K_2 = k_\alpha \cdot k_\beta \cdot \exp - \frac{N_0 e^2}{RTD_\epsilon r}.$$

Le produit constant $K_1 \cdot K_2$ est indépendant de toute hypothèse ; le deuxième terme admet la validité de la loi de Bjerrum.

L'expression précédente peut s'écrire :

$$\log_{10} (k_{\alpha} \cdot k_{\beta}) - \log_{10} (K_1 \cdot K_2) = \frac{N_0 e^2}{2,30RTD_e r} = -\log_{10} w = pw.$$

$$pw = (pK_2 + pK_1) - (pk_{\alpha} + pk_{\beta}) = \frac{3,10 \cdot 10^{-8}}{r}. \quad (\text{XII})$$

L'hypothèse de Barton étant pratiquement valable, comme nous l'avons montré, pour les acides benzylsuccinique, phénylsuccinique, $\alpha\alpha$ -diphénylglutarique, l'expression (XII) permet de calculer r .

Le tableau X donne les valeurs de $pK_1 + pK_2$, $pK' + pK''$, pw et r , pour ces diacides, ainsi que pour les acides succinique et glutarique.

TABLEAU X

Acides	$pK_1 + pK_2$	$pK' + pK''$	pw	$r \text{ \AA}$
Succinique	9,84	9,02	0,82	3,80
Glutarique	9,89	9,38	0,51	6,08
φ -succinique	9,33	8,40	0,93	3,33
B ₂ succinique	9,76	8,82	0,94	3,30
$\alpha\alpha$ - φ_2 glutarique	9,29	8,66	0,63	4,92

L'examen des valeurs de r conduit aux conclusions suivantes :

1^o La substitution α -phénylée ou α -benzylée, dans l'acide succinique, affecterait peu la distance des groupements carboxylés.

2^o La double substitution $\alpha\alpha$ -phénylée, dans l'acide glutarique, rapprocherait plus nettement ces deux groupements, mais leur distance resterait supérieure à celle de l'acide succinique.

Pour tous ces acides, r conserverait une valeur relativement élevée. Il en résulterait :

a) L'action des carboxyles l'un sur l'autre, soit directement, soit par induction le long de la chaîne carbonée, demeurerait faible. Dans ces conditions le remplacement de l'H d'un groupement carboxyle par un $-\text{CH}_3$ ne serait pas de nature à modifier la dissociation de l'autre. L'hypothèse de Barton est, de ce fait, sensiblement vérifiée.

b) La constante K_2 et par suite le rapport K_1/K_2 sont du même ordre de grandeur et les courbes de titration très analogues.

Le cas des acides succiniques $\alpha\alpha$ -disubstitués pose un problème plus délicat. L'hypothèse de Barton, comme nous l'avons indiqué, n'est plus valable. Mais le groupement $-\text{CO}_2\text{CH}_3$ étant moins inductif que CO_2H (12), il est évident que l'on a $k_{\alpha} \geq K'$, $k_{\beta} \geq K''$ et par suite $k_{\alpha} \cdot k_{\beta} \geq K' \cdot K''$. Dans ces conditions, si nous remplaçons le produit $k_{\alpha} \cdot k_{\beta}$ par $K' \cdot K''$, il est possible, de calculer à partir de l'équa-

tion (VII'), p. 870, et comme le suggère Barton, les valeurs de pw (tableau XI, colonne 4) qui représentent une limite inférieure des

TABLEAU XI

Acides	$pK_1 + pK_2$	$pK' + pK''$	pw	$r \bar{A}$
$\alpha\varphi$ - $\alpha\varphi$ succinique. . .	10,35	8,39	1,96	1,58
$\alpha\varphi$ - αB_z succinique . .	10,16	8,51	1,65	1,88
αB_z - αB_z succinique . .	10,62	9,15	1,47	2,1

valeurs que donnerait cette même équation, dans le cas de la validité de l'hypothèse de Barton (la loi de Bjerrum étant toujours admise). Traduits en r (distance des deux fonctions) ces pw donneraient, pour chaque diacide, une limite supérieure de r , portée au tableau XI, colonne 5.

Comme on peut s'en rendre compte, ces valeurs de r restent suffisamment significatives pour nous permettre de conclure à un fort rapprochement des deux groupements carboxyles. Il en résulterait :

a) La charge négative de l'anion primaire se trouve très voisine du groupement $-\text{CO}_2\text{H}$, non dissocié, et générerait considérablement sa dissociation. La constante K_2 devient très petite.

b) L'action des deux carboxyles l'un sur l'autre, par induction, demeurerait faible, mais une action directe serait possible, et K_1 prendrait une valeur « anormalement » élevée. Le remplacement de $-\text{CO}_2\text{H}$ par $-\text{CO}_2\text{CH}_3$ ne serait plus indifférent et se traduirait par une diminution notable de k_α et k_β . La somme, $K' + K''$, devient nettement inférieure à $k_\alpha + k_\beta = K_1$, et on expliquerait ainsi que l'hypothèse de Barton ne se trouve plus vérifiée.

L'interprétation et la discussion de nos résultats nous conduisent à penser que la raison principale de la non-validité de l'hypothèse de Barton serait intimement liée à la proximité des deux groupements carboxyles. La différence $D = (k_\alpha + k_\beta) - (K' + K'') = K_1 - (K' + K'')$, ou mieux le rapport D/K_1 , indépendants, l'un et l'autre, de toute hypothèse, mesurerait, en quelque sorte, la grandeur de leur interaction directe. Celle-ci serait d'autant plus grande que la distance des deux carboxyles serait elle-même plus petite.

En nous appuyant sur les résultats précédents, basés sur la légitimité de la loi de Bjerrum, nous sommes conduits à adopter, pour les acides succiniques et glutariques $\alpha\alpha$ -disubstitués, une représentation structurale (voir p. 27) analogue à celle indiquée par Mills (32), Gane et Ingold (10) pour ces mêmes acides $\alpha\beta$ et $\beta\beta$ -disubstitués ou $\alpha\alpha$, $\beta\beta$ -tétra-substitués. Cette structure se trouve justifiée par de nombreux

faits chimiques et a été admise par Ingold comme support de sa théorie de la déflexion valentielle. Il ne faudrait pourtant pas se hâter de conclure à la validité formelle de cette loi. La présence de groupements polaires dans la molécule et la proximité des groupements carboxyles eux-mêmes rendent, comme l'ont indiqué de nombreux auteurs (33), sa base théorique assez fragile. Elle donne cependant d'utiles renseignements sur la structure des diacides et conserve de ce fait un intérêt certain.

CONCLUSIONS

Les résultats essentiels de ce travail, consacré à l'étude de quelques acides succiniques et glutariques $\alpha\alpha$ -disubstitués, peuvent être ainsi résumés :

1° Dans la première partie nous avons exposé la synthèse des acides, α -phényl α -benzylsuccinique et $\alpha\alpha$ -dibenzylsuccinique, non encore signalés, en nous inspirant des méthodes déjà utilisées, pour des composés analogues, par F. Salmon-Legagneur d'une part, par Cragoe, Robb et Sprague d'autre part.

Il nous a été également possible d'isoler et d'étudier les principaux dérivés fonctionnels de ces deux acides, notamment :

a) *Les esters-acides et diesters du type :*

(I) $(R)(R')C(CO_2H) - CH_2 - CO_2R''$; $(R)(R')C(CO_2R'') - CH_2 - CO_2R''$ (III)

(II) $(R)(R')C(CO_2R'') - CH_2 - CO_2H$; avec $\begin{cases} R = C_6H_5 - \text{ou } C_6H_5 - CH_2 - \\ R' = C_6H_5 - CH_2 - \\ R'' = CH_3 - \text{ou } C_2H_5 - \end{cases}$

b) *Les dérivés azotés :* imides, acides-nitriles, esters-amides, amides-nitriles, diamides, dinitriles, etc.

Ces deux acides présentent de grandes analogies fonctionnelles avec l'acide $\alpha\alpha$ -diphénylsuccinique, préparé et étudié antérieurement, par F. Salmon-Legagneur. Acides fortement dissymétriques, ils permettent d'obtenir aisément les esters-acides du type (I) par estérification directe du diacide ou mieux de l'anhydride, les esters-acides du type (II) par saponification partielle du diester correspondant, conformément à la règle de Blaise.

De nombreuses propriétés chimiques, signalées dans cette partie de notre travail, indiquent pour ces diacides, une structure caractérisée par un fort rapprochement des deux groupements carboxyles.

2° Dans la seconde partie, nous avons étudié la possibilité d'application des mesures de constantes de dissociation à l'étude de la structure des deux acides précédents et de quelques acides analogues, a

savoir : les acides phényl-, benzyl-, $\alpha\alpha$ -diphényl-, α -phényl- α -phénoéthylsucciniques et l'acide $\alpha\alpha$ -diphénylglutarique. Aucun travail d'ensemble n'avait été fait jusqu'à présent sur ces diacides dissymétriques. L'acide succinique, déjà étudié par de nombreux auteurs, nous a servi de composé de comparaison.

Cette étude, basée sur la loi de Bjerrum et l'hypothèse de Barton, nous a conduits à déterminer par la méthode dite de titration électrométrique :

- a) les constantes expérimentales K_1 et K_2 des diacides cités ;
- b) les constantes K' et K'' de leurs esters-acides méthyliques isomères.

Nous avons utilisé, à cet effet, un appareil « Titriskop Metrohm » à électrode de référence au calomel et électrode de mesure en verre. Nous avons discuté la précision des mesures et précisé les conditions opératoires.

L'ensemble des résultats est représenté dans notre thèse par de nombreux tableaux et graphiques.

3^o Dans la troisième partie nous avons interprété les résultats précédents, en fonction de la nature et du nombre de substituants. Cette interprétation débute par une comparaison des courbes de titration des diacides étudiés.

L'étude de ces courbes montre que la simple substitution en α , dans l'acide succinique, soit par un radical C_6H_5 — ou $C_6H_5-CH_2$ —, modifie relativement peu le rapport K_1/K_2 et l'allure de la courbe de titration reste sensiblement la même. La conclusion est analogue pour la double substitution $\alpha\alpha$ -phénylée, dans l'acide glutarique. L'hypothèse de Barton est pratiquement vérifiée.

Le calcul de la distance r , pour ces diacides, montre que celle-ci reste comprise entre 3,30 et 4,92 Å, c'est-à-dire relativement élevée (acide succinique : 3,80 Å ; acide glutarique : 6,08 Å).

Dans le cas des acides succiniques $\alpha\alpha$ -disubstitués, il n'en est plus de même. Le rapport K_1/K_2 devient notablement plus élevé et l'allure des courbes de titration est profondément modifiée. L'hypothèse de Barton n'est plus vérifiée. L'équation (XII), p. 893, permet néanmoins de calculer des valeurs de r qui représentent une limite supérieure.

Ces valeurs de r restent suffisamment significatives et montrent que la double substitution $\alpha\alpha$, dans l'acide succinique, par les groupements C_6H_5 —, C_6H_5 — et $C_6H_5-CH_2$ —, ou $C_6H_5-CH_2$ —, se traduit par un fort rapprochement des deux groupements carboxyles. Il en résulterait :

a) Une action directe possible entre les deux groupements. Le remplacement d'un carboxyle par un $-CO_2CH_3$ ne serait plus indifférent et ceci expliquerait que K_1 soit nettement supérieur à la somme : $K' + K''$. L'hypothèse de Barton n'est plus vérifiée.

b) La charge de l'anion primaire deviendrait très voisine du car-

boxyle non dissocié et gênerait considérablement sa dissociation. La valeur de K_2 diminue notablement et le rapport K_1/K_2 prend une valeur très élevée. L'allure de la courbe de titration se trouve profondément modifiée.

L'application des constantes de dissociation à l'étude de la structure des diacides organiques dissymétriques (application basée sur la validité de la loi de Bjerrum) conduit à un ensemble de résultats qui confirment l'hypothèse du rapprochement des deux groupements carboxyles, hypothèse suggérée, comme nous nous l'avons indiqué, par les propriétés chimiques et déjà signalée par de nombreux auteurs, notamment F. Salmon-Legagneur et ses collaborateurs.

Au cours de ce travail, les substances nouvelles suivantes, ont été préparées, isolées et étudiées :

1^o Acide α -phényl α -benzylsuccinique et dérivés.

Phényldibenzylacétonitrile ($C_{22}H_{19}N$).

α -Nitrile β -éthylester α -phényl α -benzylsuccinique ($C_{19}H_{19}O_2N$).

Acide α -nitrile α -phényl α -benzylsuccinique ($C_{17}H_{15}O_2N$).

Acide α -phényl α -benzylsuccinique ($C_{17}H_{16}O_4$).

Anhydride α -phényl α -benzylsuccinique ($C_{17}H_{14}O_3$).

α -Acide β -éthylester α -phényl α -benzylsuccinique ($C_{19}H_{20}O_4$).

β -Acide α -éthylester α -phényl α -benzylsuccinique ($C_{19}H_{20}O_4$).

α -Acide β -méthylester α -phényl α -benzylsuccinique ($C_{18}H_{18}O_4$).

β -Acide α -méthylester α -phényl α -benzylsuccinique ($C_{18}H_{18}O_4$).

Diester méthylique α -phényl α -benzylsuccinique ($C_{19}H_{20}O_4$).

Imide α -phényl α -benzylsuccinique ($C_{17}H_{15}O_2N$).

α -Amide β -éthylester α -phényl α -benzylsuccinique (instable).

2^o Bisbenzyl-méthylène-cyanacétate d'éthyle et dérivés.

Bisbenzyl-méthylène-cyanacétate d'éthyle ($C_{20}H_{19}O_2N$).

Benzyl-3 cyano-2 naphthol-1 ($C_{18}H_{13}ON$).

Amide $\beta\beta$ -dibenzylacrylique ($C_{17}H_{17}ON$).

Acide $\beta\beta$ -dibenzylacrylique ($C_{17}H_{16}O_2$).

3^o Acide $\alpha\alpha$ -dibenzylsuccinique et dérivés.

$\alpha\beta$ -Dinitrile β -éthylester $\alpha\alpha$ -dibenzylsuccinique ($C_{21}H_{20}O_2N_2$).

$\alpha\beta$ -Diamide β -éthylester $\alpha\alpha$ -dibenzylsuccinique ($C_{21}H_{24}O_4N_2$).

Imide β -amide $\alpha\alpha$ -dibenzylsuccinique ($C_{19}H_{18}O_3N_2$).

Acide $\alpha\alpha$ -dibenzylsuccinique ($C_{18}H_{18}O_4$).

Anhydride $\alpha\alpha$ -dibenzylsuccinique ($C_{18}H_{16}O_3$).

α -Acide β -méthylester $\alpha\alpha$ -dibenzylsuccinique ($C_{19}H_{20}O_4$).

Diester méthylique $\alpha\alpha$ -dibenzylsuccinique ($C_{20}H_{22}O_4$).

β -Acide α -méthylester $\alpha\alpha$ -dibenzylsuccinique ($C_{19}H_{20}O_4$).

$\alpha\beta$ -dinitrile $\alpha\alpha$ -dibenzylsuccinique ($C_{18}H_{16}N_2$).

α -nitrile β -amide $\alpha\alpha$ -dibenzylsuccinique ($C_{18}H_{18}ON_2$).

Imide $\alpha\alpha$ -dibenzylsuccinique ($C_{18}H_{17}O_3N$).

Diamide $\alpha\alpha$ -dibenzylsuccinique ($C_{18}H_{20}O_2N_2$).

BIBLIOGRAPHIE

1. F. SALMON-LEGAGNEUR. — *C. R.*, 1939, 208, 1057 et 1941, 213, 182.
2. F. SALMON-LEGAGNEUR et H. LE MOAL. — *C. R.*, 1949, 229, 126.
3. H. LE MOAL. — *C. R.*, 1951, 232, 736.
4. P. A. S. SMITH et J. P. HORWITZ. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1949, 71, 3418.
5. J. P. HORWITZ. — Thèse Univ. Michigan, *Ann. Arbor*, 1949.
6. E. J. CRAGOE, Ch. M. ROBB et J. M. SPRAGUE. — *J. Org. Chem.*, 1950, 15, 381, 390.
7. F. SALMON-LEGAGNEUR. — *Bull. Soc. Chim.*, 1951, 27.
8. F. SALMON-LEGAGNEUR et Mme NEVEU. — *C. R.*, 1952, 234, 1060.
9. K. HOFFMANN, E. TAGMAN et E. SURY. — 12^e Congrès Chimie pure et appliquée de New-York, sept. 1951, 324; *Helv. Chim. Acta*, 1952, 35, 1541.
10. R. GANE et C. K. INGOLD. — *J. Chem. Soc.*, 1931, 2153, 2179 et références citées
11. J. C. SPEAKMAN. — *J. Chem. Soc.*, 1940, 855; 1941, 490; 1943, 270.
B. JOHNNES et J. C. SPEAKMAN. — *J. Chem. Soc.*, 1944, 19.
12. D. H. R. BARTON. — *Nature*, 1947, 160, 752.
D. H. R. BARTON et G. A. SCHMEIDLER. — *J. Chem. Soc.*, 1948, 1197 et références citées.
13. N. BJERRUM. — *Z. phys. Chem.*, 1923, 106, 219.
14. MAXWELL et PARTINGTON. — *Trans. Far. Soc.*, 1937, 33, 670.
15. J. GREENSPAN. — *Chem. Rev.*, 1933, 12, 339 et références citées.
16. A. C. COPE. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1937, 59, 2327 et références citées.
A. C. COPE, C. M. HOFMANN, C. WICKOFF et E. HARDENBERGH. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1941, 63, 3453.
17. A. MEYER. — *Ber.*, 1888, 21, 1307.
A. HALLER et E. BAUER. — *Ann. Chim.*, 1918, 9, 9.
18. F. SALMON-LEGAGNEUR. — *Bull. Soc. Chim.*, 1952, 580 et 585 et références citées.
F. SALMON-LEGAGNEUR et F. SOUDAN. — *C. R.*, 1941, 213, 182.
19. Ch. DUFRASSE, A. ETIENNE et R. BUCOURT. — *Bull. Soc. Chim.*, 1949, 16, 779.
Ch. DUFRASSE, A. ETIENNE et R. BUCOURT. — *C. R.*, 1951, 232, 2061, 2064.
20. J. KENNER et F. MORTON. — *Ber.*, 1939, 72, 452.
21. M. BLAISE. — *C. R.*, 1898, 126, 753.
22. D. A. Mac INNES. — *The Principles of Electrochemistry*, Rheinhold Publishing Corporation, 1939, 389, 401 et références citées.
23. J. JONES et F. G. SOPER. — *J. Chem. Soc.*, 1934, 1836; 1936, 133.

24. J. G. KIRKWOOD et F. H. WESTHEIMER. — *J. Chem. Phys.*, 1938, **6**, 506, 513.
F. H. WESTHEIMER et J. G. KIRKWOOD — *Trans. Far. Soc.*, 1947, **43**, 77.
25. F. AUERBACH et SMOLCZYCK. — *Z. phys. Chem.*, 1924, **110**, 65.
26. *Synthèses Organiques*. Masson et Cie, 1935, 86.
27. M. Z. PAPADAKIS. — *Thèse, Paris*, 1932, **39**, 41.
28. R. ANSCHÜTZ. — *Ann. der Chem.*, **354**, 127, 149.
29. R. WEGSCHEIDER et HECHT. — *Monatsch*, **24**, 414, 425, 429.
30. SÜSS. — *Monatsch*, **26**, 1342.
31. P. WALDEN. — *Ph. Ch.*, **8**, 459.
32. MILLS. — *4^e Congrès de Chimie Solvay*, Gauthier-Villars, 1931, 52.
33. R. KUHN et T. WAGNER-JAUREGG. — *Ber.*, 1928, **61**, 483.
H. MILTON PEEK et TERREL L. HILL. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1951, **73**, 5304, 5307 et références citées.
-

(Laboratoire de Chimie Organique
de la Faculté des Sciences de Rennes).

ÉTUDE PHYSICO-CHIMIQUE DE PHASES CARBURÉES DÉRIVANT DU COBALT ET DE QUELQUES CÉMENTITES SPÉCIALES ⁽¹⁾

Par JEAN DRAIN

INTRODUCTION

Quand on considère l'abondance des publications sur les carbures et principalement sur la cémentite, on peut s'étonner qu'ils suscitent toujours de nouvelles recherches. Le carbure Fe_3C est-il encore si mal connu après tant et tant d'études ? Il semble bien que la réponse doive être affirmative, car ce sont surtout les sidérurgistes préoccupés de l'amélioration de la qualité de l'acier, de l'obtention de propriétés nouvelles qui ont mené ces recherches. Or le matériau qu'ils examinent est extrait des aciers et des fontes, ordinaires ou spéciaux, et contient toujours de nombreux éléments étrangers, ne fut-ce qu'à l'état de traces.

L'étude systématique de l'influence d'éléments d'addition sur les propriétés physicochimiques de la cémentite n'a pas d'autre but que celui que se proposent les métallurgistes mais elle est menée sur des matériaux de grande pureté, par des méthodes différentes : nous avons voulu apporter une contribution à cette étude systématique.

Plusieurs méthodes d'investigation ont été utilisées pour mener à bien les essais entrepris. L'analyse thermomagnétique, dont l'importance dans la connaissance des solutions solides a été mise en relief par les travaux du Professeur Chaudron et de ses élèves, a été notre méthode de base : elle permet de suivre le déplacement du point de

Thèse soutenue pour le titre d'Ingénieur-Docteur le 22 décembre 1952 devant la Faculté des Sciences de l'Université de Lille.

Curie, de saisir la transformation de l'austénite et de mettre en évidence la destruction des carbures et ceci en telle atmosphère que l'on désire. L'analyse aux rayons X, au moyen de la méthode Debye-Scherrer, a apporté son aide précieuse et a permis de contrôler de façon systématique les résultats enregistrés par l'analyse thermomagnétique.

Nous avons étudié, comme addition à la cémentite, le cobalt et le soufre. L'action du cobalt s'est révélée très différente de celle du nickel et nous a conduits à une revue générale des phases carburées du cobalt. L'action du soufre est très forte et revêt une physionomie toute particulière. Le soufre est un puissant agent de stabilisation de Fe_3C ; il joue d'ailleurs le même rôle vis-à-vis d'un autre carbure de fer, le carbure de Hägg orthorhombique.

Nous exposerons nos recherches dans l'ordre suivant :

Chapitre premier. — Préparation, propriétés et structure des carbures et phases carburées du cobalt.

Chapitre II. — Influence du cobalt sur les propriétés de la cémentite.

Chapitre III. — Influence du soufre sur les propriétés de la cémentite et du carbure de Hägg orthorhombique.

CHAPITRE PREMIER

PRÉPARATION, PROPRIÉTÉS ET STRUCTURE DES CARBURES ET PHASES CARBURÉES DU COBALT

INTRODUCTION

De nombreux carbures de cobalt ont déjà été décrits et maintes fois étudiés ; mais, malgré les recherches déjà effectuées il est difficile de se faire une idée exacte de la composition et des propriétés de ces carbures car, en général, une seule méthode d'étude de l'état solide a été utilisée.

Voici cependant le résumé des connaissances acquises sur les carbures Co_3C , Co_2C , Co_3C_2 .

a) Co_3C . — Le diagramme thermique du système $\text{Co} - \text{C}$ a été établi par Ruff et Keilig (1) qui admettent l'existence d'un composé Co_3C : ce carbure se forme à haute température et se décompose en cobalt et graphite par refroidissement.

Par passage de gaz d'éclairage sur du cobalt entre 500° et 800°, il se formerait un carbure Co_3C stable orthorhombique de même structure que la cémentite. Le domaine de formation de Co_3C se trouverait à une température voisine de 550° (2).

Le mode de préparation de Co_3C prescrit par Fischer et Bahr (3) (décomposition de Co_2C) est mis en doute par Bahr et Jessen (4).

b) Co_2C . — Ce carbure a été préparé par action d'oxyde de carbone vers 225°-230° sur du cobalt finement divisé. A des températures supérieures à 275° la carburation se fait mal et il apparaît un abondant dépôt de carbone. Le dosage du carbone combiné à l'état carbure se fait, d'après ces auteurs, par action de l'hydrogène vers 240°-260° : seul le carbone de Co_2C réagit en donnant du méthane car le carbone libre ne se combine pas à cette température. Récemment, cette méthode de préparation a été reprise avec succès par Hofer et Peebles (5). En faisant passer à 218° de l'oxyde de carbone sur du cobalt pur ou dispersé par la thorine, le kieselguhr, l'alumine ou la magnésie, ils obtiennent un composé qui contient 9,3 o/o de carbone combiné ce qui correspond bien à la formule Co_2C . Le carbure Co_2C possède un diagramme X caractéristique qu'Hofer et Peebles en se basant sur la règle de Hägg (6) ont attribué à une structure hexagonale compacte.

c) Co_3C_2 . — Ce carbure, découvert par Fischer et Bahr (3), n'est d'après Bahr et Jessen (4) qu'un mélange de CO_2C et de carbone.

Nous avons repris l'étude des carbures et des phases carburées du cobalt en comparant les résultats de l'analyse thermomagnétique et les déterminations de structure par la méthode Debye-Scherrer.

Nous étudierons successivement :

- Le carbure Co_2C , sa préparation, sa structure, ses propriétés.
- Une phase carburée de structure hexagonale.
- Une phase carburée de structure cubique à faces centrées.

I. — Préparation et étude du carbure Co_2C .

1° Préparation. — Cette préparation se fait en deux temps :

- obtention du cobalt réduit « dispersé »,
- carburation.

a) *Préparation du cobalt réduit.* — Un mélange de volumes connus de solutions titrées de $(\text{NO}_3)_2\text{Co}$, $(\text{NO}_3)_4\text{Th}$, ou $(\text{NO}_3)_2\text{Ca}$ est précipité, à l'ébullition, par CO_3K_2 . Le précipité rose violacé est lavé à l'eau bouillante par décantation et filtration jusqu'à neutralité des eaux de lavage (plus de coloration à la phénol phtaléine). Après un

séchage incomplet, le produit est granulé, puis séché complètement.

La « dispersion » d'une préparation est définie par le rapport $\text{ThO}_2/\text{ThO}_2 + \text{Co}$ ou $\text{CaO}/\text{CaO} + \text{Co}$. L'oxyde précipité, séché, est réduit pendant 24 heures vers $400^\circ\text{--}470^\circ$ par un courant d'hydrogène préalablement débarrassé des traces d'oxygène par passage à 1000° sur de l'amianté platinée. Pour éviter l'inflammation spontanée du cobalt réduit au contact de l'air le produit reste, après réduction, dans l'hydrogène jusqu'à refroidissement complet, puis on remplace l'hydrogène par du gaz carbonique : toutes les manipulations se feront à l'abri de l'air en atmosphère de gaz carbonique.

N°	Dispersant	Dispersion	Durée de la réduction	Durée de la carburation	Etat magnétique
1	ThO_2	10 o/o	24 heures	8 jours	Non attirable.
2	ThO_2	18 o/o	26 heures	8 jours	Très peu attirable.
4	CO_3Ca	20 o/o	40 heures	25 jours	Peu attirable.
5	CO_3Ca	20 o/o	40 heures	25 jours	Peu attirable.

Un traitement à l'acide acétique N/10 permet l'élimination du CO_3Ca qui a servi de « dispersant ». Le cobalt ainsi préparé est gris-blanc et ferromagnétique.

b) *La carburation.* — Les produits réduits et granulés sont placés sur une longueur de 5 à 6 cm. dans des tubes de pyrex qui sont maintenus à 210° dans un four électrique dont la température est définie à $\pm 2^\circ$ près grâce à un régulateur à mercure.

Le gaz carburant est de l'oxyde de carbone : il est obtenu par la réaction de Boudouart en faisant passer du gaz carbonique sur du charbon de bois chauffé à 1000° dans un tube d'acier au nickel-chrome ; la teneur en CO est très élevée : en fait il y a moins de 1 o/o de CO_2 résiduaire qui est facilement éliminé par la potasse. Le débit spatial du gaz, tel qu'on le définit en catalyse, est de 1 (1 cm^3 de gaz par centimètre cube de catalyseur par minute). La carburation dure de 8 à 25 jours : le produit est refroidi dans l'oxyde de carbone et manipulé dans le gaz carbonique.

Après carburation, les produits sont devenus noirs et sont très peu, voire plus du tout, attirables à l'aimant.

2° *Etude structurale.* — Les diagrammes sont obtenus suivant la méthode Debye-Scherrer avec anticathode de fer ou de cobalt.

— Avant carburation, le diagramme du cobalt réduit et dégazé

montre uniquement la structure cubique à faces centrées de la variété β du cobalt avec pour paramètres : $a = 3,548 \text{ \AA}$.

— Les produits carburés présentent un diagramme typique identique à celui de Co_2C obtenu par Hofer et Peebles (5) : nous pouvons affirmer sur le vu des analyses très précises de ces auteurs que c'est bien à ce carbure que nous avons affaire. Nous avons déterminé la structure de Co_2C par comparaison de son diagramme avec celui de Co_2N obtenu par Juza et Sachsze (7).

Co_2N est orthorhombique et a pour paramètres :

$$\begin{array}{llll} a = 2,842 \text{ \AA} ; & b = 4,627 \text{ \AA} ; & c = 4,330 \text{ \AA} ; & c/b = 0,935 ; \\ \pm 0,004 ; & \pm 0,008 ; & \pm 0,007. & \end{array}$$

Le dépouillement ci-dessous montre que Co_2C est lui aussi orthorhombique et a pour paramètres :

$$a = 2,904 \text{ \AA} ; \quad b = 4,465 \text{ \AA} ; \quad c = 4,360 \text{ \AA} ; \quad c/b = 0,978.$$

On peut remarquer qu'un accord satisfaisant existe entre les distances mesurées et les distances calculées (1).

*Dépouillement de Co_2C . Diagramme Debye-Scherrer.
Anticathode de fer.*

N°	I	d mesuré	hkl	d calculé
1	tf	4,55	001	4,36
2	tf	3,15	011	3,12
3	f	2,425	110	2,433
4	ff	2,176	002	2,18
5	tf	2,121	111	2,125
6	F	1,979	021	1,987
7	f	1,626	112	1,624
8	tf	1,558	022	1,56
9	f	1,452	200	1,452
10	f	1,326	130	1,3245
11	f	1,2485	113	1,248
12	m	1,219	023	1,218
13	m	1,208	202	1,2065
14	F	1,173	221	1,1724
15	F	1,132	132	1,132
16	f	1,091	004	1,090

(1) En cours de rédaction nous avons eu connaissance d'un article de Juza et Puff [*Naturwissenebs*, 1951, 38, 331] qui donne la même structure cristalline que celle que nous avons établie.

Dans cette structure, les atomes de cobalt sont organisés suivant un réseau « hexagonal compact » légèrement déformé : le motif contient 2 atomes de cobalt (coordonnées 0 0 0, $1/3$ $2/3$ $1/2$). Deux genres de lacunes apparaissent dans ce mode de groupement (6) :

— des lacunes tétraédriques au nombre de 4 par motif cristallin dont le rayon est de $R_A \times 0,23 = 0,289 \text{ \AA}$,

— des lacunes octaédriques au nombre de 2 par motif dont le rayon est de $R_A \times 0,41 = 0,515 \text{ \AA}$, en prenant $1,257 \text{ \AA}$ pour rayon atomique du cobalt.

On voit que dans les lacunes octaédriques de rayon $0,51 \text{ \AA}$ une particule de carbone à qui l'on donne habituellement un rayon de $0,5-0,55 \text{ \AA}$ peut se trouver en insertion et que les lacunes tétraédriques ne présentent pas la même possibilité. Le carbure Co_2C serait donc caractérisé par une occupation d'une lacune octaédrique sur deux.

La connaissance de cette structure permet de calculer les distances entre un atome de cobalt et ses voisins. Les voisins les plus proches au nombre de 6 se trouvent à la distance $2,66 \text{ \AA}$. Les autres voisins sont à des distances plus grandes $2,72 \text{ \AA}$; le paramagnétisme variable de Co_2C s'accorde bien avec cette distance $\text{Co} - \text{Co}$ puisque la « distance efficace » du ferromagnétisme est de $2,51 \text{ \AA}$ pour le cobalt (9).

Un examen approfondi d'un grand nombre de diagrammes X portant sur des échantillons différents a permis de constater, entre les diverses préparations, l'existence d'une faible variation de paramètres : le tableau suivant rassemble quelques-uns des résultats obtenus :

N° de l'échantillon	Dispersion	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>c/b</i>	<i>i°</i> de destruction commençante
1	10 o/o ThO_2	2,904	4,465	4,368	0,978	260°
2	18 o/o ThO_2	2,901	4,453	4,364	0,980	275°
3	$(\text{CO}_3\text{Ca})\text{I}$	2,883	4,425	4,368	0,987	318°
4	$(\text{CO}_3\text{Ca})\text{II}$	2,876	4,404	4,366	0,991	329°

Il semble que ces variations de paramètres soient imputables à des différences dans l'état de carburation. L'analyse thermomagnétique va fournir une importante contribution à la connaissance de ce phénomène.

3° **Evolution thermique de Co_2C .** — Nous avons constaté que Co_2C pouvait évoluer sous vide ou en présence de différents gaz. Nous avons suivi cette évolution en comparant les résultats de l'analyse thermomagnétique et de l'examen aux rayons X. Nous limiterons ici l'étude à une zone de température allant jusqu'à 500° ; les phénomènes qui se produisent au delà de cette température seront examinés au paragraphe II.

a) *Sous vide.* — Un échantillon de Co_2C , paramagnétique, scellé sous vide dans une ampoule de silice donne la courbe thermomagnétique n° 1; on remarque, au chauffage, l'apparition d'une forte aimantation entre 260° et 310° , puis une nouvelle augmentation d'aimantation de 448° à 498° ; la courbe, au refroidissement, ne présente aucune anomalie.

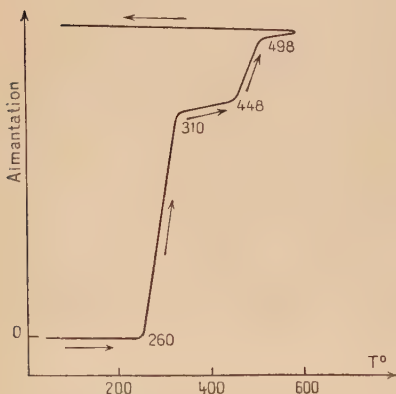


Fig. 1. — Analyse thermomagnétique de Co_2C sous vide.

Les diagrammes de rayons X permettent l'interprétation de cette courbe. On constate que Co_2C est stable sous vide jusqu'à 260° . De 260° à 310° il apparaît progressivement une phase ferromagnétique de structure hexagonale compacte dont les paramètres sont :

$$a = 2,514 \text{ \AA}; \quad c = 4,098 \text{ \AA}; \quad c/a = 1,630.$$

De 448° à 498° cette phase hexagonale voit son aimantation augmenter tandis que ses paramètres tendent vers ceux du cobalt :

$$a = 2,50 \text{ \AA}; \quad c = 4,06 \text{ \AA}; \quad c/a = 1,624.$$

Ainsi l'évolution sous vide de Co_2C se fait avec apparition intermédiaire d'une phase hexagonale compacte : nous formons l'hypothèse que c'est une solution solide d'insertion de carbone dans le cobalt α , cette solution solide d'insertion, instable, se décature lentement par chauffage en donnant du cobalt α pur. Le paragraphe II justifiera notre hypothèse.

Il nous a été donné de remarquer que le point de décomposition commençante de Co_2C variait légèrement d'un échantillon à l'autre tandis que la température de la deuxième anomalie était bien fixe à 448° . Nous avons porté dans le tableau II ces points de destruction

commençante à côté des valeurs de paramètre a , b , c et du rapport c/b .

Il ressort nettement que la température de début d'évolution est d'autant plus basse que la carburation est plus poussée. Le carbure Co_2C identifié par son diagramme X avec celui de Hofer et Peebles évolue dès 260° sous vide tandis que les autres phases carburées n'évoluent qu'à partir d'une température plus élevée.

Nous avons constaté que la structure de Co_2C pouvait être décrite comme une insertion de carbone dans les lacunes d'un réseau d'atomes de cobalt sensiblement hexagonal compact ($c/b = 0,978$). On admettra facilement qu'il peut exister un déficit de carbone par rapport à la formule Co_2C , certaines places normalement occupées par le carbone étant vides ; dans ces conditions le réseau de cobalt moins perturbé par les insertions se rapprocherait de l'organisation idéale hexagonale compacte (c/b tend vers 1) et aurait une stabilité d'autant plus grande que la teneur en carbone serait plus faible. Co_2C apparaît ainsi comme le terme supérieur d'une série de solutions solides d'insertion dans un réseau presque hexagonal compact en atomes de cobalt.

b) *Dans l'hydrogène.* — La courbe thermomagnétique de Co_2C , dans un courant d'hydrogène (courbe n° 2) présente au chauffage une seule augmentation d'aimantation très importante entre 198° et 275° ; au refroidissement l'aimantation est constante.

Le diagramme X montre que l'hydrogène réagissant sur Co_2C le décarbure complètement : le composé ferromagnétique qui apparaît est du cobalt α pur :

$$\begin{aligned} a &= 2,50 \text{ \AA} ; & c &= 4,06 \text{ \AA} ; \\ c/a &= 1,624. \end{aligned}$$

c) *Dans l'azote.* — La courbe de Co_2C en atmosphère d'azote (courbe n° 3) est analogue à celle obtenue dans l'hydrogène. Toutefois

la température de destruction est plus élevée (297°) : la réaction décarburante de l'azote est moins énergique que celle de l'hydrogène mais le produit qui apparaît est cependant du cobalt hexagonal pur.

d) *Dans l'oxyde de carbone.* — La courbe thermomagnétique

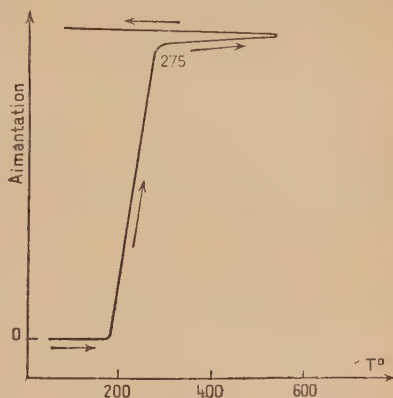


Fig. 2. — Analyse thermomagnétique de Co_2C dans l'hydrogène.

de Co_2C en atmosphère d'oxyde de carbone (courbe n° 4) montre une lente augmentation de 364° à 545° , au refroidissement aucun phénomène n'apparaît.

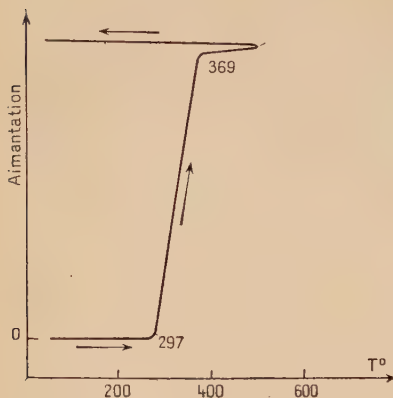


Fig. 3. — Analyse thermomagnétique de Co_2C dans l'azote.

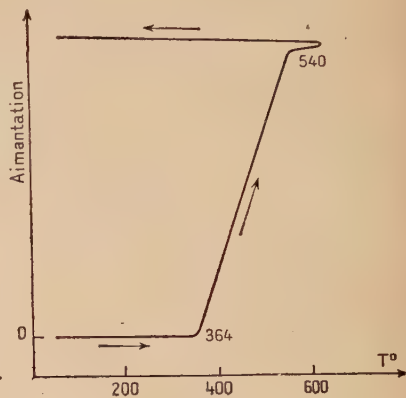


Fig. 4. — Analyse thermomagnétique de Co_2C dans l'oxyde de carbone.

Le produit, analysé aux rayons X, après cette courbe présente les deux variétés allotropiques du cobalt :

$$\text{Co}_\alpha \quad \left\{ \begin{array}{l} a = 2,504 \text{ \AA} \\ c = 4,065 \text{ \AA} \end{array} \right. \quad \text{Co}_\beta \quad a = 3,547 \text{ \AA}$$

Cet essai confirme que la zone de formation de Co_2C est strictement limitée, puisqu'il est préparé à 210° et qu'il commence à se décomposer à 364° dans ce gaz. Ces résultats sont en accord avec ceux de Hofer et Peebles (5).

CONCLUSION DU PARAGRAPHE I

Nous avons déterminé la structure de Co_2C ; il est orthorhombique avec :

$$a = 2,904 \text{ \AA}; \quad b = 4,465 \text{ \AA}; \quad c = 4,360 \text{ \AA},$$

les faibles variations rencontrées dans la valeur des paramètres cristallins doivent être attribuées à des écarts à la composition stœchiométrique. Nous avons étudié l'évolution thermique de Co_2C en différentes atmosphères et sous vide ; sous l'action décarburante de l'hydrogène et de l'azote cette destruction s'opère en un seul temps et donne Co_α pur, alors que sous vide il apparaît une phase intermédiaire.

II. — Etude de la solution solide de carbone dans le cobalt hexagonal.

L'étude thermomagnétique et structurale de Co_2C nous a conduits à admettre l'hypothèse d'une phase ferromagnétique dérivant du cobalt hexagonal par mise en solution solide de carbone. Cette hypothèse résulte de la confrontation des faits suivants. D'une part Co_2C en présence d'hydrogène ou d'azote évolue entre 190° et 297° et il apparaît du cobalt α pur de paramètres :

$$a = 2,50 \text{ \AA}; \quad c = 4,06 \text{ \AA}; \quad c/a = 1,624.$$

D'autre part en l'absence de toute atmosphère, Co_2C présente une augmentation d'aimantation entre 260° et 310° alors qu'il apparaît une phase unique hexagonale compacte dont les paramètres sont :

$$a = 2,514 \text{ \AA}; \quad c = 4,098 \text{ \AA}; \quad c/a = 1,630;$$

si le chauffage se poursuit au delà de 350° une nouvelle augmentation d'aimantation apparaît entre 448° et 498° .

Nous allons établir que la phase qui apparaît lors de l'évolution sous vide de Co_2C est une solution solide d'insertion de carbone dans le cobalt hexagonal.

a) Si nous avons affaire à une solution solide de carbone dans le cobalt hexagonal, nous devons rencontrer une diminution progressive des paramètres de la solution $\text{Co}_x - \text{C}$ vers ceux du Co_x pur. C'est bien ce qui a été observé. Lorsque l'analyse thermomagnétique est arrêtée avant la destruction complète (à 462° par exemple), le diagramme du produit en cours d'évolution est hexagonal compact mais a pour paramètres :

$$a = 2,506 \text{ \AA}; \quad c = 4,075 \text{ \AA}; \quad c/a = 1,626.$$

Ces valeurs sont intermédiaires entre celles de la phase hexagonale initiale :

$$(a = 2,514 \text{ \AA}; \quad c = 4,098 \text{ \AA})$$

et celles de Co_α pur :

$$(a = 2,50 \text{ \AA}; \quad c = 4,06 \text{ \AA}).$$

Une seconde analyse jusque 520° sur ce produit partiellement décarburé montre de 444° à 492° une montée lente qui marque la fin de la décarburation. Par la suite Co_α pur présente la transformation

$\text{Co}_\alpha \rightleftharpoons \text{Co}_\beta$ à 498° (chauffage arrêté à 520°) et le produit final montre les deux variétés du cobalt :

$$\text{Co}_\alpha \quad a = 2,50 \text{ \AA}; \quad c = 4,06 \text{ \AA}$$

$$\text{Co}_\beta \quad a = 3,548 \text{ \AA}.$$

Notons que si le chauffage est poussé jusqu'à 800° , on obtient par refroidissement lent une phase unique, cubique à faces centrées, proche du Co_β ($a = 3,551 \text{ \AA}$), l'explication de ce fait sera donnée plus loin (paragraphe III).

b) Si nous avons affaire à une solution solide de carbone dans le Co_α , on peut, par action de

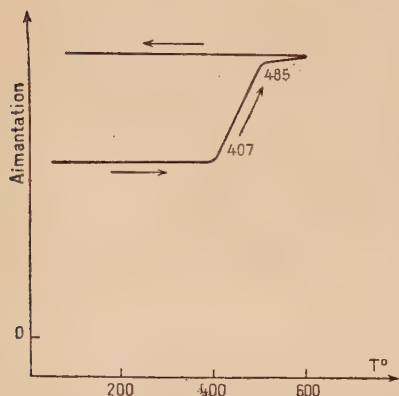


Fig. 5. — Analyse thermomagnétique de la phase hexagonale carburée dans l'hydrogène.

l'hydrogène, obtenir également la décarburation de cette phase. C'est ce que montre l'analyse thermomagnétique en présence d'hydrogène : la phase hexagonale carburée du cobalt présente une augmentation d'aimantation de 407° à 485° ; après chauffage à 800° et refroidissement lent, le diagramme indique une seule phase cubique à faces centrées correspondant au Co_β avec pour paramètres : $a = 3,547 \text{ \AA}$.

Cette courbe montre que la décarburation progressive de cette solution solide

$\text{Co}_\alpha - \text{C}$ se fait avec une augmentation d'aimantation. On comprend bien que, si la destruction de Co_2C sous courant d'hydrogène (courbe 2) présente une montée unique moins rapide (198° - 275°) que sous vide (260° - 310°), c'est que, comme le montrent les diagrammes X, sous l'action énergétique de ce gaz décarburant, la décomposition de Co_2C s'accompagne de celle de la phase hexagonale carburée.

c) Si nous avons affaire à une solution solide de carbone dans le cobalt hexagonal, l'oxyde de carbone doit s'opposer à la décarburation de cette phase.

Dans la courbe 3 on voit que, en présence de CO , le carbure Co_2C se détruit lentement de 364° à 545° . Si nous mettons Co_2C pendant 1 h. 30 dans un four à 400° parcouru par un courant d'oxyde de carbone, le produit final est ferromagnétique et intimement mélangé à

du carbone, il présente un diagramme X qui met en évidence la phase carburée hexagonale du cobalt avec :

$$a = 2,514 \text{ \AA} ; \quad c = 4,098 \text{ \AA} ; \quad c/a = 1,630.$$

Comme dans le cas précédent, la destruction des deux phases carburées, orthorhombique et hexagonale, est confondue dans la courbe 3.

d) Enfin si l'hypothèse que nous avons formulée est valable, il est logique de penser que cette solution solide $\text{Co}_\alpha - \text{C}$ doit se former intermédiairement dans la préparation de Co_3C . Le diagramme X d'un produit incomplètement carburé montre bien l'existence de deux phases :

— l'une orthorhombique, correspondant à Co_2C avec comme paramètres :

$$a = 2,883 \text{ \AA} ; \quad b = 4,425 \text{ \AA} ; \quad c = 4,368 \text{ \AA} ;$$

— l'autre hexagonale compacte, correspondant au Co_α carburé avec comme paramètres :

$$a = 2,506 \text{ \AA} ; \quad c = 4,085 \text{ \AA}.$$

La présence de ces deux phases montre que la solution solide $\text{Co}_\alpha - \text{C}$ est une étape intermédiaire dans la carburation du cobalt quelle que soit la variété allotropique du cobalt initial.

APPENDICE

Deux séries d'essais ont été entreprises pour obtenir Co_3C décrit par Meyer :

a) Dans les mêmes conditions opératoires indiquées par cet auteur, la carburation effectuée par le gaz $\text{CO} + 2\text{H}_2$ à $500^\circ\text{--}550^\circ$ sur du cobalt « dispersé » n'a pas donné Co_3C mais les deux variétés allotropiques du cobalt ;

b) Dans une étude récente sur les nitrures de cobalt, Chrétien et Mathys (10) ont montré qu'il était possible de préparer Co_3N par évolution à basse température de Co_2N . Des expériences analogues ont été faites sur Co_2C : par recuit sous vide du carbure Co_2C pendant 8, 10 heures et plus à 100° (vapeur d'eau), à 218° (naphtalène), ce carbure est resté inaltéré ; d'ailleurs l'on a vu que la destruction ménagée de Co_2C ne conduisait pas à Co_3C mais à la solution solide Co_αC . Ces essais, qui se sont révélés infructueux, nous amènent à regretter l'existence de Co_3C orthorhombique.

CONCLUSION

La préparation du carbure Co_2C et sa destruction sous vide mettent en évidence l'existence d'une phase carburée, résultant de l'insertion de carbone dans le cobalt hexagonal. La teneur en carbone est inférieure à $[\text{C}]/[\text{Co}] = 1/2$ et peut subir de légères variations. Des considérations cristallographiques, l'analogie avec Fe_3N , Ni_3N , Co_3N (7) permettent de penser que le terme supérieur de cette série de solutions solides pouvait être Co_3C . Il doit exister une discontinuité entre Co_2C et cette solution solide car Co_2C est paramagnétique et la solution solide $\text{Co}_\alpha - \text{C}$ ferromagnétique.

III. — Etude de la solution solide de carbone dans le cobalt cubique à faces centrées.

Nous avons vu qu'une analyse thermomagnétique sous vide du carbure Co_2C indique, après les destructions successives de Co_2C et de la phase carburée hexagonale, un point singulier à 498° qui correspond à la transformation allotropique $\text{Co}_\alpha \rightarrow \text{Co}_\beta$; au refroidissement à 441° a lieu la transformation inverse. Cette transformation est incomplète, car le diagramme X montre la coexistence des deux variétés α et β .

Une nouvelle analyse jusque 800° sur ce mélange montre qu'au refroidissement la transformation $\beta \rightarrow \alpha$ n'a plus lieu : les diagrammes X présentent alors une seule phase cubique à faces centrées avec un paramètre $a = 3,551 \text{ \AA}$ légèrement supérieur à celui du cobalt β ($a = 3,548 \text{ \AA}$).

Nous émettons l'hypothèse que cette phase cubique à faces centrées de paramètre $3,551 \text{ \AA}$ est une solution solide d'insertion de carbone dans le cobalt β . Cette insertion, due à la recombinaison des éléments carbone et cobalt provenant des décompositions successives des carbures, permet de maintenir stable à la température ordinaire la forme β du cobalt.

a) Si nous avons affaire à une stabilisation de la variété β du cobalt par insertion de carbone favorisée par la température élevée et le temps de recuit, un chauffage à température trop basse ou un temps de recuit insuffisant ne doivent pas permettre cette stabilisation. C'est bien ce que l'on observe : un échantillon de Co_2C chauffé rapidement à 700° et trempé à l'eau présente aux rayons X les deux variétés du cobalt, l'intensité des raies de la forme α est faible. C'est que la recombinaison du carbone n'a pas été complète et n'a pas permis la stabilisation totale de la forme β .

b) Si notre hypothèse est exacte, un recuit sous vide à température élevée de carbone et de cobalt doit conduire à la seule variété β du cobalt. C'est bien ce qui se produit : le cobalt utilisé a été préparé par réduction à 700° par l'hydrogène d'oxyde de cobalt ; aux rayons X le produit de réduction présente les deux formes α et β . Après dégazage pendant 1 h. 30 à 900° et refroidissement lent ($500^\circ \rightarrow 20^\circ$ en 7 heures), ce cobalt a les paramètres suivants :

$$\text{Co}_\alpha \left\{ \begin{array}{l} a = 2,50 \text{ \AA} \\ c = 4,06 \text{ \AA} \end{array} \right. \quad \text{Co}_\beta \quad a = 3,548 \text{ \AA}.$$

Quand un mélange intime de cobalt dégazé et de noir d'acétylène est chauffé à 900° pendant 1 h. 30 et refroidi lentement ($500^\circ \rightarrow 20^\circ$ en 7 heures), le diagramme X indique une seule phase cubique à faces centrées avec pour paramètre $a = 3,556 \text{ \AA}$ proche du Co_β .

IV. — Conclusions générales du chapitre premier.

Par passage d'oxyde de carbone à 210° sur du cobalt, le carbure Co_2C a pu être préparé : il est orthorhombique et a pour paramètres :

$$a = 2,904 \text{ \AA}; \quad b = 4,465 \text{ \AA}; \quad c = 4,368 \text{ \AA}.$$

On peut considérer que sa structure résulte de l'insertion d'atomes de carbone dans un réseau orthorhombique, presque hexagonal compact, d'atomes de cobalt. Cette insertion donne naissance à une série de solutions solides qui peuvent s'écarter légèrement de la composition Co_2C . Co_2C est le terme le plus élevé.

L'évolution de Co_2C , paramagnétique, a été suivie par l'analyse thermomagnétique : il se transforme sous vide de 260° à 310° en une phase hexagonale compacte qui est une solution solide d'insertion de carbone dans le cobalt α . Cette phase se décarbure progressivement, par chauffage, pour donner du cobalt hexagonal pur. Elle est un terme de passage dans la préparation de Co_2C quelle que soit la variété allotropique du cobalt initial. Les gaz (hydrogène, azote, oxyde de carbone), suivant leur nature, réagissent sur le carbure Co_2C en accélérant ou retardant l'évolution.

Par chauffage à 800° , sous vide, il se forme, à partir du carbone du cobalt provenant de la décomposition des phases carburées précédentes, une solution solide d'insertion $\text{Co}_\beta - \text{C}$. Le carbone stabilise la forme β du cobalt car la transformation $\beta \rightarrow \alpha$ ne se produit pas lors du refroidissement.

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE PREMIER

- (1) O. RUFF et F. KEILIG. — *Z. anorg. Chim.*, 1914, **88**, 410.
- (2) W. F. MEYER. — *Z. für Kristall.*, 1937, **97**, 145.
- (3) F. FISCHER et H. A. BAHR. — *Gesamn. Alk. Kementis Kohle*, 1924, **8**, 257.
- (4) H. A. BAHR et Y. JESSEN. — *Ber.*, 1930, **63**, 2226 ; 1930, **63**, 2235.
- (5) L. J. E. HOFER et W. C. PEEBLES. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1947, **69**, 893 et 2497.
- (6) G. HAGG. — *Z. für phys. Chem*, 1931 [B], **12**, 33.
- (7) R. JUZA et W. SACHSZE. — *Z. Anorg. Chem.*, 1945, **253**, 95-
- (8) J. DRAIN et A. MICHEL. — *Bull. Soc. Chim. Franç.*, 1951 [5], **18**, 23
(Communication orale du 15 décembre 1950) [5], **18**, 517.
- (9) R. FORRER. — *Journ. Phys. radium*, 1923 [7], **4**, 109.
- (10) MATHYS. — *Bull. Soc. Chim. Franç.*, 1951 [5], **18**, 443.
- (11) R. BERNIER et A. MICHEL. — *Bull. Soc. Chim. Franç.*, 1949 [5], **16**, 199 et 365.

CHAPITRE II

INFLUENCE DU COBALT SUR LES PROPRIÉTÉS DE LA CÉMENTITE

L'étude des différentes phases carburées du cobalt (chap. 1^{er}), les travaux sur la cémentite fournissent les données de base pour l'examen de l'influence du cobalt sur les propriétés de la cémentite.

Des travaux antérieurs (1) ont montré que la présence, même en petite quantité, d'éléments étrangers modifie considérablement les propriétés physicochimiques de la cémentite. L'influence du nickel se substituant au fer vient d'être étudiée (2). Nous allons exposer, dans ce chapitre, les résultats obtenus sur les « cémentites au cobalt » où le cobalt remplace partiellement les atomes de fer dans la maille de la cémentite.

La méthode de synthèse utilisée dans l'étude des cémentites au nickel a été appliquée ici, car elle nous permettait et ceci, en l'absence de toutes perturbations dues à des éléments étrangers (3), de faire varier de façon précise les proportions relatives de cobalt et de fer : c'est l'analyse thermomagnétique et les études structurales qui nous ont permis de préciser l'influence du cobalt.

Nous exposerons successivement la préparation, la structure, l'évolution thermique des cémentites substituées au cobalt.

I. — Préparation.

Cette préparation se fait en deux temps : obtention des ferro-cobalts par réduction puis carburation de ces alliages.

a) PRÉPARATION DU FERRO-COBALT. — Un mélange de volumes connus de liqueur titrée de nitrate de cobalt et de nitrate de fer est précipité à l'ébullition par une solution de carbonate de potassium. Le précipité est lavé sur Büchner à l'eau bouillante par décantation jusqu'à neutralité complète des eaux de lavage. Les oxydes coprecipités qui ont été séchés à l'étuve à 100°-110° pendant 15 heures et granulés grossièrement sont réduits pendant 20 heures à 550° par un courant d'hydrogène purifié (amiante platinée portée à 1000° et barbotage dans SO₄H₂ concentré puis potasse). Les produits riches en cobalt peuvent être « dispersés » par de la thorine (20 o/o). Pour éviter l'inflammation spontanée de ces produits, ceux-ci sont conservés en flacon bouché en atmosphère de gaz carbonique. La composition de ces alliages est vérifiée par l'analyse chimique. Les ferro-cobalts réduits sont gris et ferromagnétiques.

b) CARBURATION DE CES ALLIAGES. — La carburation est assurée par le gaz CO + 2H₂ qui à l'analyse montre la composition suivante : CO₂ = 3 o/o ; O₂ = 1 o/o ; CO = 37 o/o ; H₂ = 59 o/o ; le rapport H/CO est légèrement supérieur à 3/2. La purification de ce gaz est opérée de la façon suivante : le gaz passe sur des bâtonnets de verre portés à 210° (le fer carbonyle se décompose en CO et fer très actif qui fixe le soufre présent dans le gaz), dans un four à 800° où l'oxygène est fixé par de la tournure de cuivre fraîchement réduite, dans un barboteur à potasse qui élimine le gaz carbonique, enfin sur du chlorure de calcium qui élimine les traces de vapeur d'eau.

Les alliages Fe — Co pulvérulents disposés sur un lit d'une dizaine de centimètres de longueur dans des tubes de pyrex ($\Phi = 1,5$ cm.) sont soumis à l'action de ce gaz carburant purifié. La carburation est effectuée pendant 3 ou 4 jours à 550° pour des teneurs en cobalt supérieures à 30 o/o ; à 300° pour des teneurs plus élevées. Après carburation, les produits sont gris noirâtres et attirables à l'aimant.

II. — Etude structurale.

En accord avec le diagramme d'état Fe — Co (4, 5, 6), les ferro-cobalts de 0 à 80 o/o de cobalt présentent la seule structure cubique centrée du Fe₂ qui voit son paramètre diminuer progressivement de 2,86 à 2,84 Å quand la teneur en cobalt augmente. Entre 80 et 85 o/o de cobalt, les diagrammes X mettent en évidence la coexistence de deux

phases distinctes : l'une cubique centrée dérivant du Fe_α ($a = 2,835 \text{ \AA}$), l'autre cubique à faces centrées dérivant du Co_β ($a = 3,65 \text{ \AA}$) : la phase cubique à faces centrées subsiste seule quand la teneur en cobalt est supérieure à 85 o/o. Les produits de carburation des Fe — Co présentent la structure orthorhombique de la cémentite, les paramètres cristallins a , b , c subissant de légères variations : tant que la teneur en cobalt est inférieure à 50 o/o la phase à structure cémentite reste seule, au delà de 50 o/o apparaît une deuxième phase dérivant de Co_2C (7).

III. — Evolution thermique des cémentites au cobalt.

Nous allons comparer, au moyen de l'analyse thermomagnétique, l'évolution sous vide des cémentites substituées au cobalt et de la cémentite pure (18). Précisons tout d'abord un point important relatif à la stabilité de la cémentite pure.

Les nombreux travaux (9-15) effectués sur la cémentite montrent un bon accord pour la valeur des paramètres cristallins, la température du point de Curie, mais des divergences sur le domaine de stabilité. Ces divergences semblent être liées au mode d'obtention de la cémentite : elle peut être en effet préparée par synthèse ou extraite des aciers et des fontes par voie chimique ou électrolytique. Dans ce dernier cas, la cémentite est obligatoirement impure et l'on sait, entre autres, par les travaux de Morrogh et Williams (3), que des teneurs faibles en métaux étrangers peuvent fortement modifier la stabilité de la cémentite.

La préparation synthétique, par passage d'un gaz carburant sur du fer à 500° ou 550° (16, 17), devrait conduire à une cémentite douée de propriétés bien fixes. Cependant on rencontre encore des divergences. C'est ainsi que Michel et Bernier (2) préparent Fe_3C par passage de $\text{CO} + 2\text{H}_2$ à 500°-550° pendant 4 jours sur du fer réduit ou de l'oxyde de fer : la cémentite obtenue identifiée par son diagramme X orthorhombique et la température de son point de Curie 210°-215° est très stable et ne se décompose sous vide que vers 900°. En opérant dans les mêmes conditions (temps, température, composition du gaz) mais en faisant passer avant la carburation le gaz dans un four à 210° pour l'élimination du fer carbonyle, une cémentite a été préparée qui a le même diagramme X, le même point de Curie, mais par contre une stabilité beaucoup plus faible. L'explication de cette différence doit être recherchée dans la purification que subit le gaz dans le four maintenu à 210°. On constate facilement que le fer provenant de la destruction du fer carbonyle est sulfuré. Le passage du gaz $\text{CO} + 2\text{H}_2$ sur du fer actif à 200° permet donc l'élimination du soufre et il faut

attribuer au soufre les différences observées dans la stabilité des différents échantillons de cémentite.

La courbe 1 représente l'analyse thermomagnétique d'une cémentite pure préparée dans les conditions précédentes : elle montre, au chauffage, le point de Curie de la cémentite à 210° , de 645° à 712° une augmentation d'aimantation : l'aimantation s'annule définitivement à

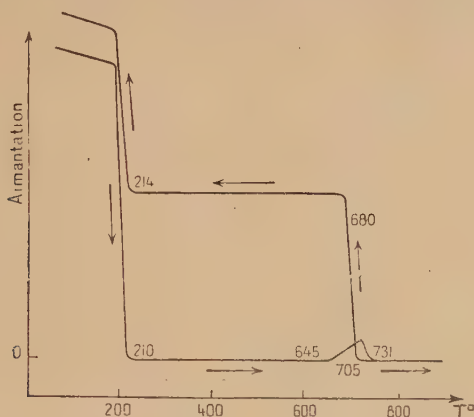


Fig. 1. — Analyse d'une cémentite pure.

731° . Au refroidissement une certaine aimantation réapparaît à partir de 705° ; à 215° on retrouve le point de Curie de la cémentite. On interprète facilement cette courbe en considérant que, à partir de 645° , au chauffage la cémentite alors paramagnétique commence à se décomposer en donnant de la ferrite ferromagnétique (augmentation d'aimantation).

Les courbes nos 2 et 3 reproduisent le cycle thermomagnétique d'un

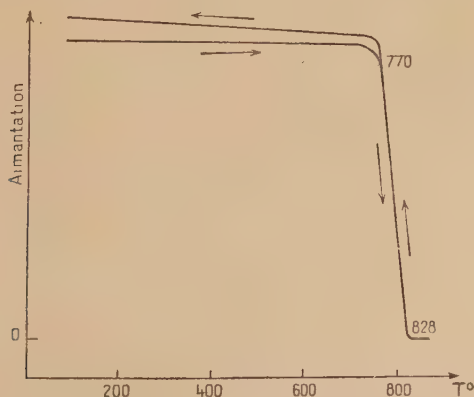


Fig. 2. — Analyse thermomagnétique d'un ferro-cobalt à 4 o/o Co réduit.

ferro cobalt à 4 o/o de cobalt : le point de Curie réversible se situe à 828° . La courbe 3 correspond à la cémentite obtenue par carburation de Fe — Co à 4 o/o de cobalt : on note au chauffage une chute rapide de l'aimantation de 175° à 251° , une augmentation progressive de l'aimantation de 691° à 760° , puis une baisse jusqu'à 824° où elle s'annule; au refroidissement l'aimantation réapparaît lentement à partir de 700° , à 251° se signale le point de Curie de la cémentite substituée.

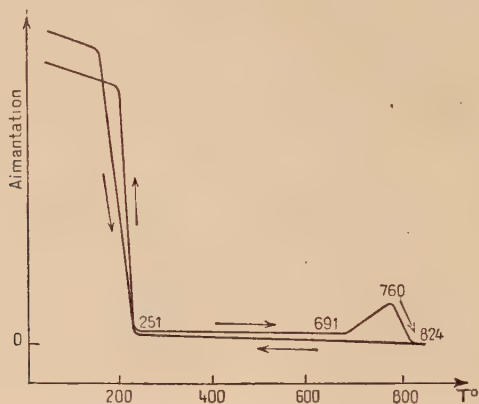


Fig. 3. — Analyse thermomagnétique d'une cémentite au cobalt à 4 o/o Co.

La courbe 4 correspond à un ferro-cobalt réduit à 12 o/o de cobalt, elle montre le point de Curie du Fe — Co réversible à 883° . La figure 5 est l'analyse de la cémentite au cobalt correspondante : elle indique qu'au chauffage, l'aimantation s'abaisse de 200° à 267° , augmente fortement de 615° à 815° , puis baisse brusquement et s'annule à 870° :

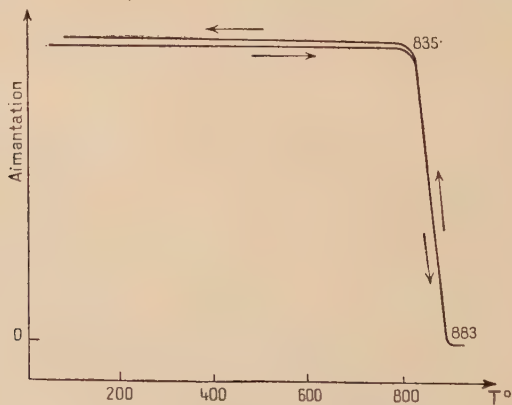


Fig. 4. — Analyse thermomagnétique d'un ferro-cobalt à 12 o/o Co réduit.

au refroidissement, de 800° à 730° , l'aimantation réapparaît et elle continue à croître lentement jusqu'à 254° où a lieu une montée importante qui correspond au point de Curie de la cémentite non détruite.

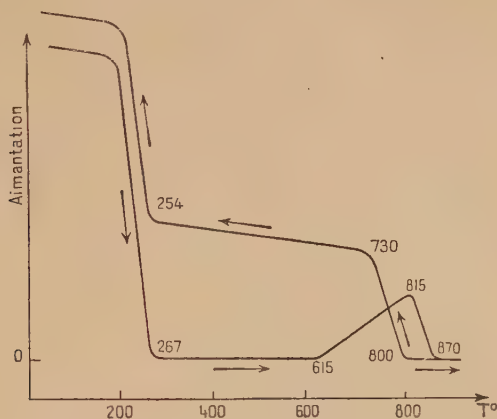


Fig. 5. — Analyse thermomagnétique d'une cémentite au cobalt à 12 o/o Co.

La courbe 6 montre la destruction complète d'une cémentite au cobalt à 43 o/o de cobalt, après un point de Curie à 273° , l'aimantation augmente très rapidement de 445° à 666° ; après chauffage à 810° , l'aimantation reste constante et il n'y a plus trace de cémentite.

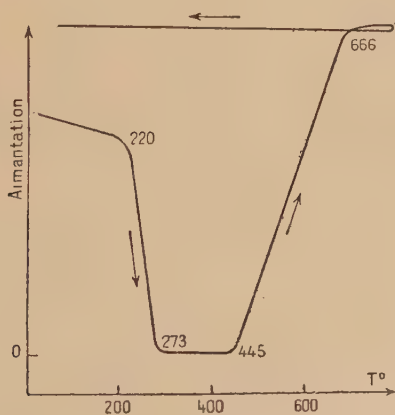


Fig. 6. — Analyse thermomagnétique d'une cémentite au cobalt à 43 o/o Co.

La courbe 7 est celle de Fe—Co à 70 o/o de cobalt carburé : elle montre une baisse d'aimantation de 220° à 245° , puis une augmentation assez rapide de 267° à 304° , stable jusque 430° , et très accentuée jusque 565° , après chauffage à 810° , l'aimantation reste constante : au refroidissement la cémentite substituée au cobalt est totalement détruite.

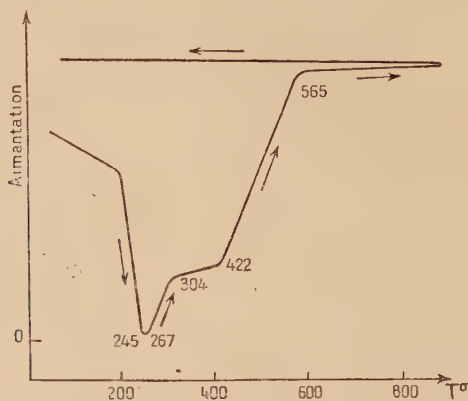


Fig. 7. — Analyse thermomagnétique d'une cémentite au cobalt à 70 o/o Co.

Ces courbes montrent, entre autres particularités, un abaissement du point de Curie de la cémentite substituée à la suite du cycle thermomagnétique : nous allons interpréter ces phénomènes.

IV. — Interprétation des faits.

A l'aide des résultats de l'analyse thermomagnétique, nous allons étudier successivement l'influence du cobalt substitué aux atomes de fer dans la maille de la cémentite sur la température du point de Curie, sur la stabilité et sur la vitesse de la transformation ferrite \rightleftharpoons austénite.

a) INFLUENCE DU COBALT SUR LE POINT DE CURIE DE LA CÉMENTITE. — On sait que la température du point de Curie de la cémentite est située entre 210° et 215° , les légères variations enregistrées sont dues à de faibles écarts à la composition stœchiométrique (2) : la méthode de synthèse conduit à une cémentite caractérisée par un point de Curie à 210° . La courbe 8 représente la variation de la température du point de Curie en fonction de la teneur en cobalt : elle met en évidence que la substitution du cobalt au fer provoque d'abord une augmentation rapide de cette température (2 o/o Co $\theta_c = 231^{\circ}$; 4 o/o $\theta_c = 251^{\circ}$;

12 o/o $\theta_c = 267^\circ$), cette température se stabilisant ensuite à 275° jusqu'à la limite de substitution (environ 50 o/o).

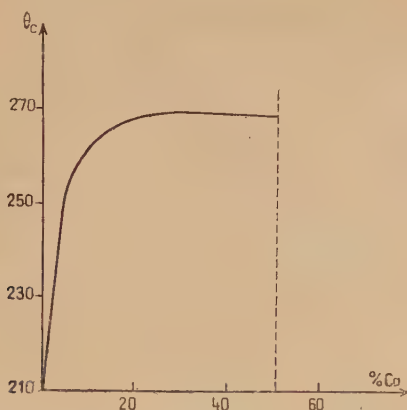
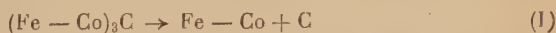


Fig. 8. — Variation du point de Curie des cémentites au cobalt en fonction du o/o Co.

b) INFLUENCE DU COBALT SUR LA STABILITÉ DE LA CÉMENTITE. — Le cycle thermomagnétique signale la décomposition de la cémentite substituée par une augmentation d'aimantation : le tableau suivant résume les résultats :

Co o/o	0	2	4	8	12	20	40	50	70
T°	645°	721°	691°	660°	615°	550°	445°	440°	420°

En effet, à la température de destruction (420° - 700°) la cémentite est paramagnétique et la réaction :



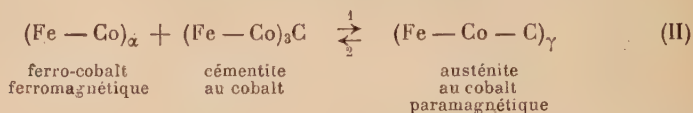
provoque l'apparition d'un ferro-cobalt ferromagnétique. Le tableau permet de constater que le cobalt au delà de 2 o/o déstabilise la cémentite lorsqu'il se substitue au fer ; pour des teneurs supérieures à 20 o/o, l'évolution de la cémentite substituée est très rapide, et elle est totalement détruite au cours d'un chauffage à 800° .

Le fait que la température du point de Curie de la cémentite substituée est inférieure au refroidissement à celui du chauffage montre que dans la réaction (1) le ferro-cobalt n'est pas caractérisé par le

même rapport Fe/Co que la cémentite. Dans cette réaction il se forme un ferro-cobalt plus riche en cobalt que ne l'est la cémentite. Il s'ensuit que la cémentite qui a commencé à évoluer deviendra plus stable ou moins stable suivant que sa teneur initiale se trouve au delà ou au deçà de 2 o/o.

L'évolution d'une cémentite au cobalt est nettement différente de celle de la cémentite qui subit une évolution lente, continue quand la température varie. Au contraire, pour la cémentite au cobalt (à teneur inférieure à 20 o/o) il va se produire, à chaque température, un équilibre entre la cémentite complexe et le ferro-cobalt, chacune de ces deux phases étant caractérisée par un rapport Fe/Co différent. Ce phénomène est nettement mis en évidence par des cycles thermiques successifs arrêtés à 800°-850° 900° qui montrent une décomposition très progressive : c'est le passage du cobalt de la phase cémentite dans la phase ferro-cobalt qui règle la « graphitisation ».

c) INFLUENCE DU COBALT SUR LA TRANSFORMATION FERRITE \rightleftharpoons AUSTÉNITE. — Les courbes thermomagnétiques montrent encore une perte d'aimantation à 824° et 870° (courbes 3-5), phénomène réversible avec hystérésis (710°-810°) : cette transformation correspond à la réaction :



c'est la réaction de recalcéscence d'un acier au cobalt : on note une augmentation de la température de réaction, mais surtout un accroissement de l'hystérésis. La vitesse de réaction n'est pas la même dans les deux sens : l'aimantation s'annule rapidement au chauffage alors qu'elle ne réapparaît que lentement au refroidissement. Un essai de trempe semblait tout indiqué pour contrôler ce phénomène. La courbe 9 correspond à une cémentite au cobalt (4 o/o Co) partiellement détruite par un chauffage à 900° pendant 3 heures, et trempée à l'eau à partir de cette température. La baisse d'aimantation due à l'approche du point de Curie de la cémentite est constatée à partir de 203°, entre 298° et 362° le phénomène de revenu (réaction II sens 2) prend toute son ampleur : la recalcéscence a lieu ensuite de 747° à 810° ; au refroidissement la transformation s'effectue lentement de 715° à 540° ; l'aimantation propre à la cémentite substituée réapparaît à 227°. Ainsi la trempe permet de maintenir partiellement à la température ordinaire l'austénite au cobalt métastable paramagnétique. Cette explication est confirmée par les examens aux rayons X : la cémentite trempée montre la présence de trois phases carburées : la cémentite substituée orthorhombique, l'austénite au cobalt cubique à faces centrées ($a = 3,615 \text{ \AA}$), la ferrite au cobalt

cubique centrée ($a = 2,875 \text{ \AA}$). Nous voyons que, dans le cas des cémentites substituées au cobalt, la vitesse de la transformation austénite \rightarrow ferrite au refroidissement est suffisamment lente, et qu'une trempe permet le maintien partiel d'une telle austénite.

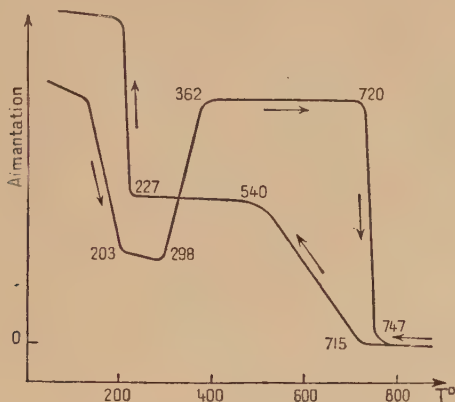


Fig. 9. — Analyse thermomagnétique d'une cémentite au cobalt à 4 o/o C_0 après trempe.

CONCLUSIONS

La substitution des atomes de cobalt à ceux du fer dans l'édifice cristallin de la cémentite augmente la température du point de Curie qui passe de 210° à 273° à la limite de substitution : cette substitution a une grande influence sur la stabilité, les cémentites mixtes étant d'autant plus instables que leur teneur en cobalt est plus forte. Cette décomposition est réglée par le passage du cobalt de la cémentite dans le ferro-cobalt : à une température donnée, il s'établit un équilibre entre ces phases caractérisé par des rapports Fe/Co différents. La présence du cobalt dans l'austénite diminue considérablement la vitesse de sa transformation en ferrite : ce fait permet de maintenir partiellement, par trempe, l'austénite substituée au cobalt : cette phase est facilement identifiée par les diagrammes X et le phénomène de revenu.

On aurait pu s'attendre à ce que le nickel et le cobalt aient une action analogue sur les propriétés physicochimiques de la cémentite, il n'en est rien : si l'un est un agent très faible de « graphitisation », l'autre au contraire a une action énergique lorsque sa teneur devient importante.

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE II

- (1) PORTEVIN, GUILLET, BASTIEN. — *C. R. Acad. Sci. Fr.*, 1939, **208**, 346.
- (2) BERNIER et MICHEL. — *Rev. Métal.*, 1949, **46**, 821.
BERNIER. — *Thèse Lille*, 1949 ; *Ann. Chim.*, 1951, [12], **6**, 104.
- (3) MORROGH et WILLIAMS. — *J. Iron Steel Inst.*, 1946, 321.
- (4) FALLOT. — *Mét. et Corr.*, 1943, **220**, 212.
- (5) ANDREW. — *Phys. Rev.*, 1921, **18**, 245.
- (6) ELLIS et GREINER. — *Trans. Amer. Sci. metals.*, 1941, **29**, 415.
- (7) DRAIN et MICHEL. — *Bull. Soc. Chim. France*, 1952, [5], **18**, 517.
- (8) MICHEL et DRAIN. — *Rev. Métal.*, 1952, **49**, 114.
- (9) WESTGREN. — *Jernkontorest Ann.*, 1932, **114**, 457.
- (10) HENDRICKS. — *Z. Kristall.*, 1930, **74**, 534.
- (11) LIPSON et PETCH. — *J. Iron Steel Inst.*, 1940, **142**, 95.
- (12) ROTHERY et RAYNOR. — *J. Iron Steel Inst.*, 1942, **145**, 143.
- (13) POMEY. — *Chimie et Industrie*, 1945, **54**, 2.
- (14) JACK. — *Proc. Roy. Soc. A.*, 1948, **195**, 56 ; *Nature*, 1946, **158**, 60.
- (15) TRILLAT et OKETANI. — *C. R. Acad. Sci. Fr.*, 1951, **232**, 608 ; *Rev. Métal.*, 1951, **48**, 289.
- (16) HOFMAN. — *Ber.*, 1928, **61**, 1180.
- (17) BAHR. — *Ber.*, 1928, **61**, 2177.

CHAPITRE III

INFLUENCE DU SOUFRE SUR LES PROPRIÉTÉS DE LA CÉMENTITE
ET DU CARBURE DE HÄGG ORTHORHOMBIQUE

PREMIÈRE PARTIE. — Influence du soufre sur la cémentite.

INTRODUCTION

1° *Origine de la recherche.* — Dans le chapitre précédent nous avons établi que des traces infimes de soufre étaient susceptibles de modifier fortement la stabilité de la cémentite. Nous établirons, dans cette première partie, l'influence du soufre sur les propriétés de la cémentite.

L'influence du soufre sur les aciers et les fontes a déjà fait l'objet de nombreux travaux (1 à 3) mais il est pratiquement impossible de fixer son rôle spécifique car il se trouve toujours un élément (Mn en particulier) qui peut se combiner avec lui et cacher son action. Il est

bien admis que le soufre stabilise le carbure de fer mais on sait aussi que la présence simultanée de soufre et de manganèse a un effet graphitisant (3). Pour ces raisons, il est intéressant de pouvoir définir le rôle du soufre sur une cémentite obtenue par synthèse, car l'influence des éléments étrangers ne se fera pas sentir.

2° *Méthodes de recherches.* — Nous avons employé les mêmes méthodes que dans l'étude des phases carburées du cobalt et des cémentites au cobalt c'est-à-dire l'analyse thermomagnétique qui nous permettra de suivre l'évolution thermique de la cémentite et de ses produits de décomposition et l'examen aux rayons X qui nous donnera des renseignements sur les modifications structurales.

3° *Plan de l'exposé.* — En vue de cette étude nous allons examiner successivement :

- a) Les méthodes de préparation.
- b) Analyses thermomagnétiques : évolution thermique contrôlée par la structure.
- c) Interprétation des phénomènes.
- d) Désulfuration par le magnésium.
- e) Conclusions.

1. — Préparation des cémentites au soufre.

La cémentite pure est préparée par passage du gaz $\text{CO} + 2\text{H}_2$ pendant 4 jours à $500^\circ\text{--}550^\circ$ sur de l'oxyde de fer; avant d'arriver au four de carburation, le gaz passe successivement dans un four chauffé à 250° où se déposent le fer provenant de la décomposition du fer carbonyle et le soufre, puis dans un four porté à 800° contenant de la tournure de cuivre qui fixe l'oxygène, ensuite dans une solution de potasse pour éliminer le gaz carbonique et enfin sur du chlorure de calcium qui élimine les traces de vapeur d'eau. Dans toutes les préparations que nous allons décrire le gaz carburant est toujours purifié de cette façon. Pour l'obtention des « cémentites au soufre », deux groupes de méthodes ont été utilisées :

- a) sulfuration de la cémentite pure,
- b) « sulfocarburation » d'oxyde de fer.

a) *SULFURATION DE LA CÉMENTITE PURE.* — Nous allons décrire successivement les différents modes d'introduction du soufre dans la cémentite.

1) *Union directe de Fe_3C et S.*a) *Recuit sous vide :*

Le soufre et la cémentite intimement mélangés sont mis dans une ampoule de silice, dégazés pendant $1/2$ heure à 100° et recuits sous vide à 450° pendant 3 heures. La température peut être plus élevée et la durée du recuit plus longue (échantillon A).

b) *Dans un courant de $\text{CO} + 2\text{H}_2$ à 900° :*

Un mélange intime de cémentite et de soufre mélangés par broyage est mis pendant 2 heures dans une nacelle portée à 900° dans un four parcouru par un courant de $\text{CO} + 2\text{H}_2$ épuré, et refroidi dans ce gaz; par dilution progressive, les mélanges suivants ont été préparés: 10 o/o, 1 o/o, 0,1 o/o, 0,01 o/o de soufre en poids, les derniers chiffres ne pouvant donner qu'un ordre de grandeur (échantillon B).

2) *Passage d'hydrogène sulfuré sur la cémentite.*a) *A température ordinaire :*

Un courant d' H_2S passe pendant des temps variables: 60, 30, 10, 2 minutes à température ordinaire sur de la cémentite; celle-ci de grise devient noire (échantillon C).

b) *A 420° :*

Un courant d' H_2S , préparé par action d'acide chlorhydrique sur une solution de monosulfure de sodium, et mélangé avec du $\text{Co} + 2\text{H}_2$ purifié, passe dans des tubes mis dans un four à 420° où est déposée la cémentite pulvérulente pendant 5 heures, 75 ou 15 minutes (échantillon D).

b) **SULFOCARBURATION D'UN OXYDE DE FER.** — C'est par analogie avec le système $\text{Fe} - \text{C} - \text{N}$ étudié par Jack (7) et repris récemment par Michel et Bridelle (8), où il est parlé de carbonitruration par le mélange $\text{CO} + \text{H}_2 + \text{NH}_3$ que nous utilisons la terminologie « sulfocarburation » pour désigner l'action du mélange $\text{CO} + 2\text{H}_2$ et H_2S et qu'on pourrait désigner par « sulfocarbures » les produits de cette opération.

Dans ce mode de préparation, nous respectons les mêmes conditions que pour l'obtention de la cémentite pure (température, épuración du gaz, oxyde de fer). L'hydrogène sulfuré, préparé par action d' HCl N/10 sur une solution de monosulfure de sodium, est mélangé avec les gaz carburants à la sortie des fours de purification et passe ensuite dans des tubes où est déposé le sesquioxyde de fer à 500° - 550° pendant 20, 40, 60, 80 heures. Il est ensuite effectué sur ces produits une deuxième carburation par $\text{CO} + 2\text{H}_2$ épuré à 550° pendant 40 et 100 heures (échantillon E).

Remarques. — 1) Il nous faut constater la rapidité de la préparation des « cémentites au soufre » : 4 ou 5 jours sont nécessaires à l'obtention d'une cémentite pure totalement carburée, 40 ou 60 heures suffisent lorsque la carburation est effectuée par le mélange gazeux $\text{CO} + 2\text{H}_2$ et H_2S . Ce résultat montre que le soufre est un agent favorable à la carburation.

2) Il est possible de rencontrer, lors de l'analyse thermomagnétique de ces produits, des cémentites qui présentent deux points de Curie distincts (212° - 259°) et mettre ainsi en évidence l'existence d'une deuxième phase carburée que nous étudierons plus loin.

II. — Propriétés et évolution thermique des « cémentites au soufre ».

L'action du soufre fut mise en évidence par l'analyse thermomagnétique et l'examen aux rayons X. Pour établir une comparaison avec la cémentite pure, nous allons tout d'abord donner les résultats enregistrés sur celle-ci.

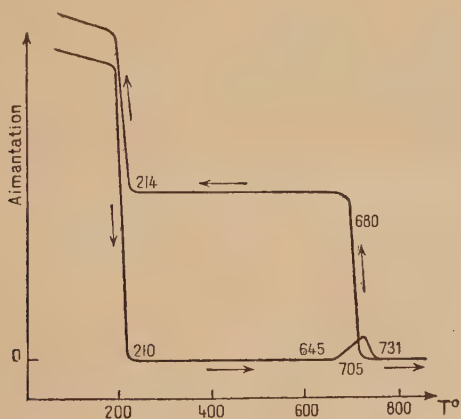


Fig. 1. — Analyse d'une cémentite pure.

L'analyse thermomagnétique (courbe 1) sous vide jusque 900° d'une cémentite, préparée dans les conditions précédemment décrites, montre au chauffage : 1° une baisse importante de l'aimantation de 180° à 210° où elle devient nulle; 2° une apparition lente de l'aimantation de 645° à 712° qui s'annule à nouveau à 731° , 3° au refroidissement l'aimantation réapparaît de 705° à 680° et après un palier de 215° à 185° .

La température de 210° - 215° est celle du point de Curie réversible de la cémentite. Les températures de 751° et 705° correspondent à la recalescence c'est-à-dire à la transformation ferrite \rightleftharpoons austénite qui a lieu avec hystérèse au refroidissement.

L'augmentation d'aimantation 645° à 712° est due à la décomposition progressive de la cémentite paramagnétique à cette température, qui se fait en libérant de la ferrite, ferromagnétique suivant la réaction : $\text{Fe}_3\text{C} \rightarrow \text{ferrite} + \text{C}$.

Au retour l'augmentation d'aimantation de la ferrite qui réapparaît à 705° est beaucoup plus importante qu'au chauffage, ce qui montre que la décomposition de la cémentite dans le domaine austénitique continue quand la température s'élève.

La structure de la cémentite initiale est orthorhombique avec pour paramètres : $a = 4,518 \text{ \AA}$, $b = 3,090 \text{ \AA}$, $c = 6,732 \text{ \AA}$. Quand la décomposition a été totale, les rayons X mettent en évidence une seule phase cubique centrée proche du Fe_3 avec $a = 2,870 \text{ \AA}$ qui est la ferrite. Ces résultats nous permettent d'identifier la cémentite de synthèse à celle rencontrée par les métallurgistes dans les fontes et les aciers.

Les figures 2, 3, 4, 5, 6 reproduisent les cycles thermomagnétiques observés sur les échantillons A, B, C, D, E, on peut remarquer :

au cours du chauffage arrêté à 900° :

— que la température du point de Curie de la cémentite est légèrement modifiée par le soufre : ce point de Curie est souvent peu net car la courbe s'arrondit entre 250° et 280° ,

— que certains échantillons montrent une évolution partielle de la cémentite assez nette parfois (échantillon A), le plus souvent faible (échantillon C et D), alors que d'autres échantillons (B et E) eux ne présentent aucune évolution ;

au cours du refroidissement :

— que l'aimantation réapparaît par suite du phénomène de recalescence (A, C, D), lorsque la cémentite a subi une destruction partielle,

— que le point de Curie de la cémentite sulfurée est bien net et parfois différent de celui du chauffage (échantillon E).

En nous aidant des données structurales, nous allons analyser ces courbes d'une manière détaillée.

Echantillon A. — Cette courbe (2) est identique au chauffage à celle de la cémentite pure : la température du point de Curie varie entre 216° et 213° . La décomposition de la cémentite a lieu de 660° à 715° avec augmentation d'aimantation due à la ferrite libérée qui se transforme en austénite à 750° ; mais au refroidissement, lors du passage inverse (recalescence), la ferrite qui réapparaît lentement

de 687° à 610° est en quantité beaucoup plus faible, la quantité de « cémentite au soufre » subsistant après ce chauffage est plus importante que dans le cas de la cémentite pure. Dans ce mode de préparation, l'augmentation de la température de recuit favorise la stabilité de la cémentite, sans empêcher la décomposition dans le domaine 600° - 700° . Les diagrammes X montrent une structure analogue à celle de la cémentite pure initiale.

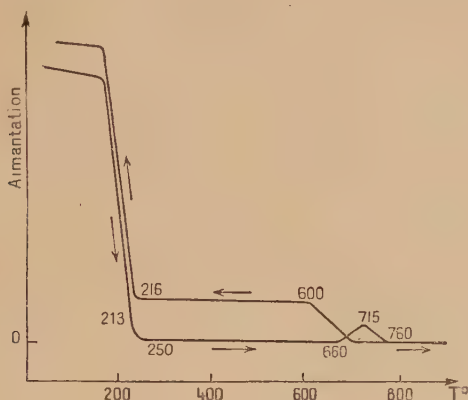


Fig. 2. — Echantillon A.

Echantillon B. — Le point de Curie de la cémentite au soufre situé entre 210° et 212° est réversible : souvent il apparaît un deuxième point de Curie vers 255° dont nous donnerons l'explication plus loin. La

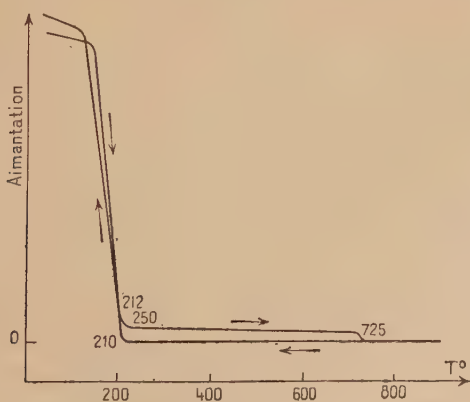


Fig. 3. — Echantillon B.

ferrite libre, qui existe en faible quantité, donne lieu à la formation d'austénite par réaction sur Fe_3C et provoque une chute légère d'aimantation à 725° ; cette ferrite ne réapparaît pas au refroidissement. En effet la cémentite sulfurée par ce procédé ne se détruit pas par chauffage à 900° : bien au contraire elle peut se reformer à partir des éléments. Le pourcentage de soufre, tout au moins au delà d'une certaine valeur, n'influe pas sur l'évolution thermique du carbure Fe_3C , seule la cémentite à environ 0,01 o/o de soufre présente une décomposition marquée qui sera étudiée plus loin. Les diagrammes X montrent la structure orthorhombique de la cémentite avec de légères variations des distances réticulaires.

Echantillon C. — La courbe 4 montre le point de Curie de la cémentite réversible à 220° - 222° : d'autres analyses mettent en évi-

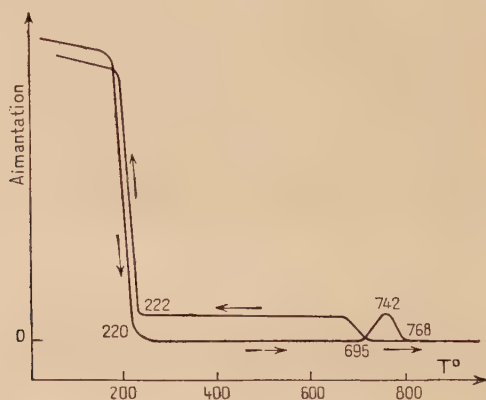


Fig. 4. — Echantillon C.

dence que la température de ce point peut être comprise entre 217° et 228° . La décomposition de la cémentite entre 695° et 742° donne naissance à de la ferrite qui se transforme en austénite à 768° : au refroidissement, la réaction inverse se produit de 700° à 670° mais la ferrite est alors en quantité moindre qu'au chauffage. Une deuxième analyse à 900° confirme d'ailleurs le fait que la cémentite se reforme aux dépens des éléments ferrite et carbone, phénomène qui n'a jamais été observé sur la cémentite pure.

Echantillon D. — La courbe 5 correspond à une cémentite traitée par H_2S pendant 1 h. 15 ; on note le point de Curie réversible à 215° et 216° , une hétérogénéité de 215° à 252° qui disparaît après chauffage à 900° , la décomposition faible de cette cémentite de 700° à 742° , la recalcinescence à 757° et à 698° . Il faut remarquer que dans cette

courbe l'évolution de la cémentite continue quand la température augmente : la ferrite est plus abondante au refroidissement qu'au chauffage. Quand le temps de passage du mélange $\text{CO} + 2\text{H}_2$ et H_2S est prolongé (5 heures), la cémentite sulfurée ne se décompose plus et la ferrite n'apparaît pas sur la courbe. Les rayons X montrent que le diagramme de ce produit est proche de la cémentite initiale.

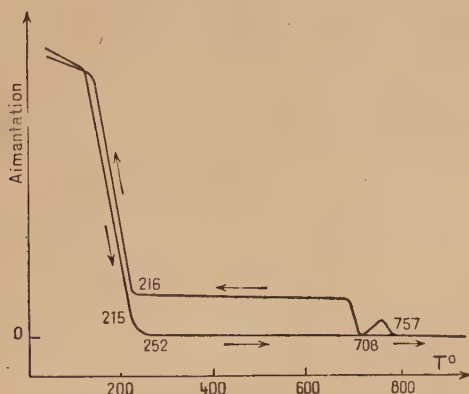


Fig. 5. — Echantillon D.

Echantillon E. — En faisant passer pendant 85 heures le mélange gazeux $\text{CO} + 2\text{H}_2 + \text{H}_2\text{S}$ sur de l'oxyde de fer à 550° , on obtient une cémentite au soufre qui donne la courbe 6 ; elle présente un point de Curie unique situé à 229° au chauffage et 206° au refroidissement ;

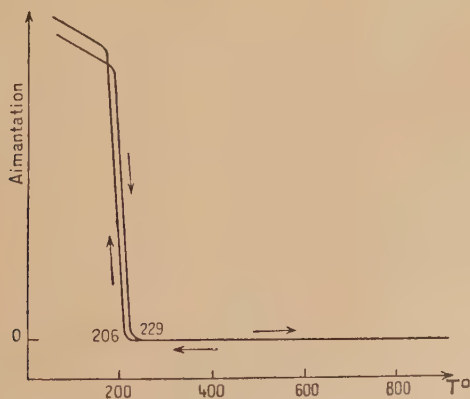


Fig. 6. — Echantillon E.

la température de ce point peut encore changer au cours du deuxième cycle 188°-199°. Cette cémentite au soufre ne se détruit pas au chauffage. Lorsque le temps de « sulfocarburation » est plus court (20 ou 40 heures), la cémentite sulfurée qui présente alors un point de Curie entre 180° et 204° commence à évoluer vers 630° ; mais cette décomposition qui continue quand la température augmente est beaucoup moins accentuée que pour la cémentite pure.

La courbe 7 correspond à une cémentite sulfurée par le procédé précédent pendant 20 heures qui a subi une seconde carburation par

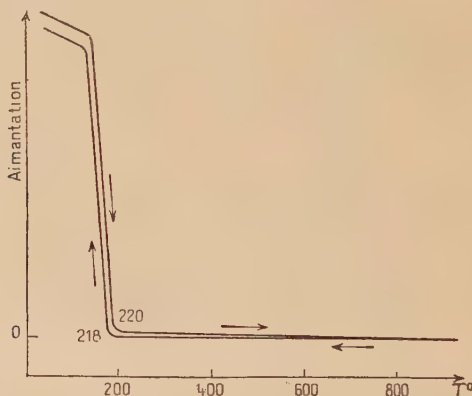


Fig. 7. — Echantillon E après seconde carburation.

$\text{CO} + 2\text{H}_2$ pur. Le point de Curie est alors réversible : 218°-230° et la cémentite ne se détruit pas par chauffage à 900° ; dans ce mode de préparation, pour des temps différents, la température du point de Curie varie entre 218° et 228°. Les diagrammes X sont analogues à ceux d'une cémentite pure.

Quand la dernière carburation est faite pendant un temps assez long (60-80 heures) les diagrammes X et les analyses thermomagnétiques font apparaître une deuxième phase carburée, différente de la cémentite qui sera étudiée plus loin.

III. — Interprétation des faits.

a) INFLUENCE DU SOUFRE SUR LE POINT DE CURIE DE LA CÉMENTITE. — Les analyses thermomagnétiques précédentes nous amènent à la constatation suivante : lorsque la sulfuration est effectuée sur le carbure de fer Fe_3C , la cémentite sulfurée a un point de Curie situé

entre 210° et 226° ; lorsque la « sulfocarburation » est faite sur de l'oxyde de fer par le mélange $\text{CO} + 2\text{H}_2$ et H_2S la cémentite au soufre a un point de Curie situé entre 186° et 229° : ces faits nous conduisent à formuler une hypothèse sur la position des atomes de soufre. On sait que la cémentite pure admet des écarts à la composition stœchiométrique $[\text{C}]/[\text{Fe}] = 1/3$ et que la température du point de Curie est d'autant plus élevée que la teneur en carbone est plus forte (5). Nous admettrons que le soufre, d'une part, serait susceptible de se substituer au carbone dans la structure de la cémentite, et que, d'autre part, il pourrait augmenter l'amplitude des écarts au rapport $1/3$. La substitution du soufre au carbone aurait pour effet d'abaisser la température du point de Curie, mais l'insertion du soufre permettrait une augmentation du rapport $\frac{[\text{C}] + [\text{S}]}{[\text{Fe}]}$ et amènerait un déplacement des points de Curie vers des températures plus élevées.

Cette hypothèse est vérifiée par le fait suivant :

1° Par chauffage à 900° des « sulfocarbures », la température du point de Curie peut passer de 229° à 206° et même 199° dans un deuxième cycle (dans un autre essai de 216° à 207° et 195°) : le soufre se fixerait à température relativement basse, en insertion (le point de Curie s'élève) et, par chauffage, se substituerait au carbone.

2° Une nouvelle carburation par $\text{CO} + 2\text{H}_2$ *pur* (qui élimine partiellement le soufre) augmente la température du point de Curie de 180° à 220° (ou de 204° à 222°).

3° Le même résultat peut être obtenu en laissant évoluer à température ordinaire le sulfocarbure. C'est ainsi qu'un sulfocarbure en un mois voit son point de Curie passer de 188° à 220° . Nous pensons qu'une nouvelle carburation ou une évolution lente à la température ordinaire produirait une élimination partielle. Quand la sulfuration est effectuée sur une cémentite, l'insertion du soufre est rapidement limitée, la cémentite sulfurée a un point de Curie constant et supérieur à 210° . Quand la sulfuration et la carburation ont lieu simultanément, il peut y avoir un excès de soufre, et la température du point de Curie est variable et inférieure à 200° .

Les rayons X montrent d'ailleurs entre deux échantillons de point de Curie 186° et 229° de petites variations de paramètres.

b) INFLUENCE DU SOUFRE SUR LA STABILITÉ DE LA CÉMENTITE. — Nous avons vu (courbe 1) que la cémentite pure commence à se décomposer, en l'absence de toute atmosphère, vers 645° et que la destruction, rapide vers 750° , augmente avec la température. Les analyses thermomagnétiques sur les cémentites au soufre montrent que deux cas peuvent se produire : a) la cémentite sulfurée est stable et par chauffage à 900° ne subit aucune décomposition (courbes 3, 6, 7, 8), la

cémentite sulfurée présente une légère destruction (courbes 2, 4, 5) : elle donne alors au chauffage une courbe identique à celle d'une cémentite pure avec l'augmentation d'aimantation vers 650° caractéristique de la décomposition de la cémentite, mais après avoir atteint 900°, les destructions au refroidissement ne sont plus comparables : la ferrite qui réapparaît est en faible quantité (fig. 2, 5) ou en quantité inférieure (fig. 4).

Les phénomènes qui se rencontrent dans les cémentites sulfurées après carburation ou dans les sulfocarbures dont la température du point de Curie est inférieure à 210° (cas *b*), sont en rapport avec les faits suivants : le recuit sous vide de Fe_3C et de S communique à la cémentite une stabilité d'autant plus grande que la température de traitement est plus élevée car c'est le soufre substitué au carbone qui stabilise la cémentite et favorise même sa formation à température élevée. Des courbes de cémentites sulfurées montrent de façon très nette qu'après chauffage à 900°, une baisse d'aimantation a lieu quand la température est maintenue un certain temps à 600° au refroidissement : il y a reformation de cémentite paramagnétique à cette température par union de carbone et de ferrite ferromagnétique.

On aurait pu penser que la stabilité est d'autant plus forte que la teneur en soufre est grande. Il doit en être ainsi, mais dès que la proportion de soufre dépasse 0,01 o/o, on ne note plus de différence de stabilité. Les cémentites au soufre sont stables jusqu'à des températures de l'ordre de 1000°.

Les résultats montrent que le soufre, s'il est introduit en insertion dans la cémentite à basse température, n'assure pas une stabilité immédiate : il est nécessaire de dépasser une température de l'ordre de 700°-750° pour qu'il puisse se substituer au carbone et ainsi jouer le rôle de stabilisant énergétique et même favoriser la reformation de la cémentite.

c) ACTION DU SOUFRE SUR LA VITESSE DE LA TRANSFORMATION AUSTÉNITE → FERRITE. — Les courbes thermomagnétiques d'une cémentite pure montrent que la transformation ferrite \rightleftharpoons austénite se fait au refroidissement avec une hystérèse de l'ordre de 40° (731°-705° ; 735°-696°). On sait qu'il est impossible de maintenir par trempe même énergétique, de l'austénite à température ordinaire, sans l'aide d'éléments d'addition (Ni).

Les analyses thermomagnétiques des cémentites au soufre mettent en évidence que le soufre substitué dans la maille du carbure Fe_3C tend à augmenter l'hystérèse de la recalescence (fig. 3 : 766°-687° ; fig. 4 : 768°-700° ; fig. 5 : 757°-698°) ; il est de plus possible de constater que la transformation austénite → ferrite, au refroidissement, se fait lentement.

L'essai de trempe paraissait tout indiqué pour éclairer ces phénomènes. Il fut pratiqué sur deux cémentites au soufre préparées de façon différente : la première est obtenue par recuit à 900° dans un courant de $\text{CO} + 2\text{H}_2$ du mélange Fe_3C et S, le taux de soufre est d'environ 0,01 o/o. La seconde est préparée par sulfocarburation pendant 20 heures suivie d'une seconde carburation pendant 20 heures à 550° : elle est stable jusque 900° ; elle est recuite sous vide pendant 2 heures à 1050° , pour l'un et l'autre échantillon, la trempe est effectuée par chauffage sous vide à 900° et immersion dans l'eau.

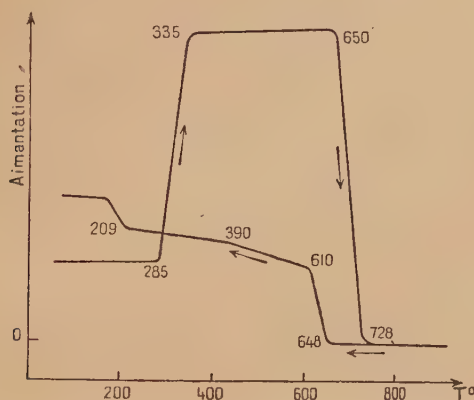


Fig. 8. — Echantillon B 0,01 o/o S après trempe.

La courbe 8 (Fe_3C à 0,01 o/o de S trempée) montre une augmentation d'aimantation très importante de 285° à 335° , un palier jusque 650° suivi d'une chute brutale jusque 728° ; au refroidissement l'aimantation réapparaît progressivement de 648° à 610° où elle croît lentement jusque 390° : à 209° un crochet indique la présence de cémentite.

La courbe 9 (Fe_3C de sulfocarburation trempée) met en évidence au chauffage une chute d'aimantation de 180° à 227° , de 315° à 350° une augmentation considérable de l'aimantation ; à 770° l'aimantation s'annule. Elle réapparaît au refroidissement, de 706° à 665° et continue à monter très lentement jusque 225° où se situe le point de Curie de cette cémentite.

L'étude structurale de telles cémentites partiellement décarbурées et trempées met en évidence trois phases : la cémentite, la ferrite cubique centrée avec $a = 2,874 \text{ \AA}$, l'austénite cubique à faces centrées avec $a = 3,612 \text{ \AA}$. L'augmentation d'aimantation de 283° à 335° ou de 315° à 355° correspond au phénomène de trempe : l'austénite méta-

stable, paramagnétique se transforme en donnant de la ferrite ferromagnétique. Les courbes thermomagnétiques mettent en évidence que la transformation ferrite \leftrightarrow austénite rapide au chauffage se fait très lentement au retour : les résultats conduisent à penser que le soufre serait plus soluble dans l'austénite que dans la ferrite et que cette différence de solubilité ralentirait la transformation austénite \rightarrow ferrite de telle façon qu'une trempe soit possible.

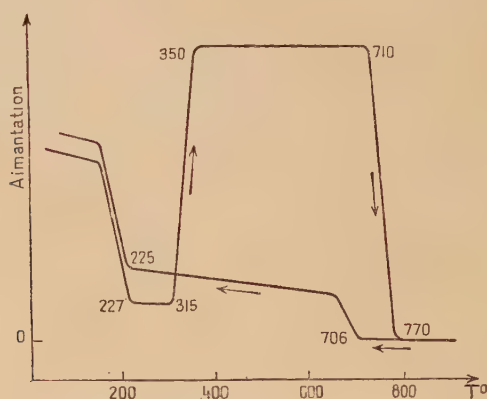


Fig. 9. — Echantillon E après trempe.

IV. — Désulfuration par le magnésium.

Il était intéressant, pour cette étude, de pouvoir revenir à la cémentite initiale en éliminant le soufre par un agent de désulfuration : c'est le magnésium qui a été choisi de préférence à d'autres éléments car, facilement maniable, il ne risque pas de se substituer au fer de la cémentite.

Le mode opératoire est le suivant : la cémentite au soufre et le magnésium pulvérulent, intimement mélangés par broyage, sont mis dans une ampoule de silice, dégazée pendant 1/2 heure à 100° et fermée sous vide. Les analyses thermomagnétiques sont faites sous vide jusque 900° dans les mêmes conditions que précédemment.

LES COURBES. — 1) A titre de contrôle, une cémentite pure a été traitée par le magnésium (courbe 10), on note à 211° le point de Curie de la cémentite, la recalescence a lieu à 760° et 720°; la ferrite est en grande quantité au refroidissement car la décomposition du carbure de fer croît quand la température augmente. A 214° se signale le point

de Curie de la cémentite restante. Le deuxième cycle montre que cette destruction peut être poussée plus loin. Nous voyons que cette courbe est comparable à la courbe initiale n°1.

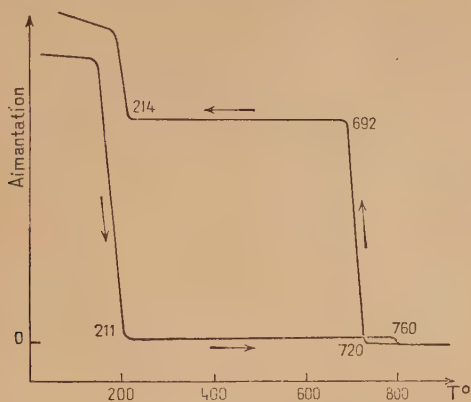


Fig. 10. — Cémentite pure + magnésium.

2) La courbe 11 est celle d'une cémentite au soufre à 0,1 o/o de soufre (préparation 1b) en présence de magnésium. Au chauffage elle montre deux points de Curie à 214° et 255°, et l'aimantation s'annule

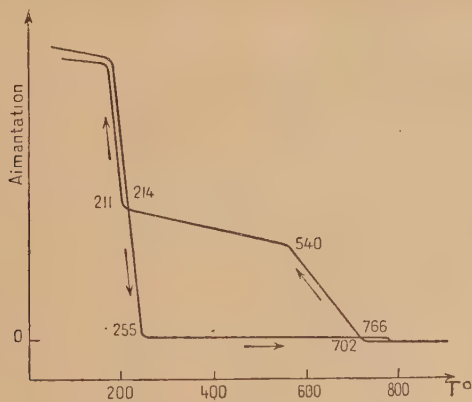


Fig. 11. — Echantillon B + magnésium.

totale à 766°; au retour réapparition lente de l'aimantation de 702° à 540°, à 211° le point de Curie de la cémentite non détruite. Le deuxième cycle montre de 170° à 210° une chute d'aimantation, de

630° à 720° une faible augmentation de l'aimantation qui s'annule à 760°; de 712° à 680° réapparition rapide de l'aimantation et à 212° le point de Curie de la cémentite.

3) La courbe 12 correspond à l'action du magnésium sur une cémentite sulfurée par passage d'hydrogène sulfuré pendant 10 minutes à température ordinaire : elle montre de 185° à 227° une chute brusque de l'aimantation qui réapparaît au refroidissement à partir de 721° rapidement et plus lentement ensuite.

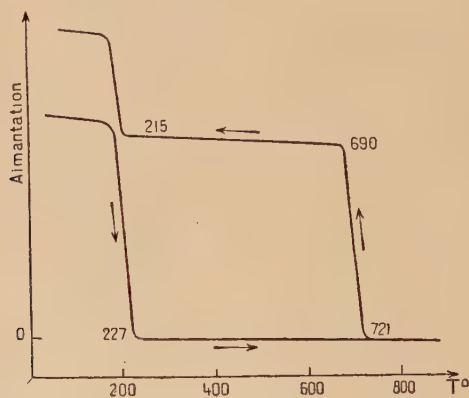


Fig. 12. — Echantillon C + magnésium.

4) La courbe 13 est celle d'un sulfocarbure traité par le magnésium. Elle indique une chute d'aimantation de 170° à 203° qui devient nulle

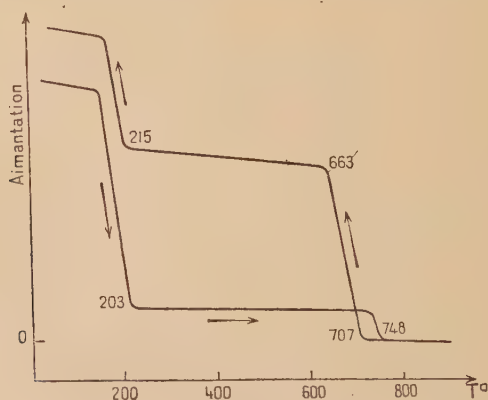


Fig. 13. — Echantillon E + magnésium.

à 748° : au retour l'aimantation réapparaît, rapidement à partir de 707° et à 215° se situe le point de Curie de la cémentite qui n'a pas évolué. Le second cycle identique au chauffage met en évidence que la destruction est encore accentuée par un nouveau chauffage à 900° et atteint une décomposition comparable à celle de la cémentite pure.

5) La courbe 14 correspond à une cémentite obtenue par carburation d'un sulfocarbure qui a déjà été chauffé jusque 900° . Elle indique de 180° à 227° une baisse rapide de l'aimantation, de 672° à 709° une faible augmentation de l'aimantation qui s'annule définitivement à

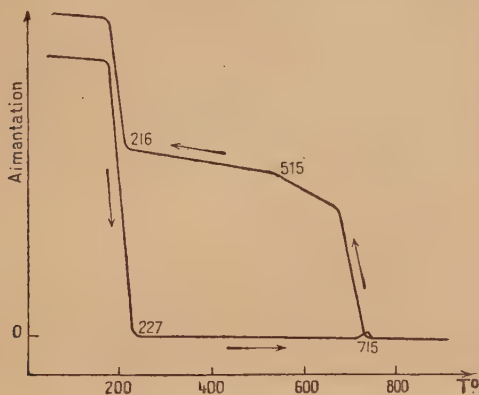


Fig. 14. — Echantillon E après seconde carburation + magnésium.

748° ; à 715° elle réapparaît rapidement jusque 674° puis lentement jusque 515° , à 216° , on trouve le point de Curie de la cémentite. Le second cycle montre que cette aimantation continue à évoluer considérablement par un nouveau chauffage à 900° .

INTERPRÉTATION. — Ces essais de désulfuration mettent en évidence que :

1) *Le point de Curie de la cémentite* reprend sa valeur initiale 209° - 215° avec les légers écarts habituels.

2) *La stabilité de la cémentite redevient normale*. Des cycles successifs montrent que l'action désulfurante du magnésium ne commence qu'à température supérieure à 700° , de ce fait la décomposition de la cémentite au soufre est faible entre 700° et 800° . Une ampoule de silice qui a servi à une telle opération montre dans sa partie supé-

rieure des reflets brun rouge qui indiquent la présence de MgS certainement mélangé à du fer.

Nous voyons que le chauffage en présence de Mg d'une cémentite au soufre provoque sa désulfuration et la déstabilise.

3) *La vitesse de la transformation austénite → ferrite* reprend sa valeur initiale. Toutes les courbes avec le magnésium montrent que l'hystérésis de la recalescence est à nouveau de l'ordre de 40° (760° - 720° ; 760° - 712° ; 758° - 721° ; 748° - 707° ; 748° - 715°). Comme dans le cas précédent il nous faut considérer que des courbes (12-13) présentent au refroidissement une augmentation rapide de 707° à 663° et de 721° à 690° qui correspond au passage austénite → ferrite dès le premier

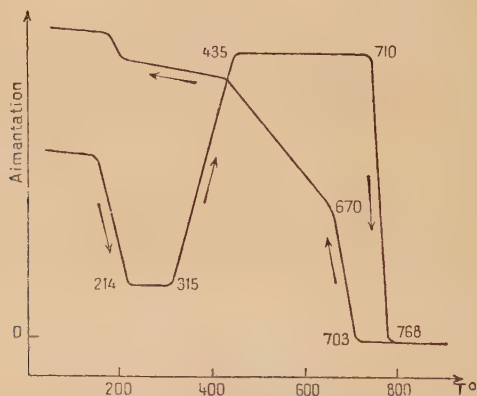


Fig. 15. — Echantillon E trempé + magnésium.

chauffage à 900° ; au contraire, d'autres (11-14) indiquent une augmentation lente 702° - 540° ou rapide 715° - 674° et ensuite lente 674° - 515° . Au cours du second cycle, les courbes obtenues sont toutes comparables.

Il était intéressant de voir si le magnésium agissait sur une austénite stabilisée par le soufre. Nous avons vu (courbe 9) le phénomène de revenu sur une austénite trempée, la courbe 15 correspond au même produit trempé, additionné de magnésium. Les deux courbes sont identiques au chauffage avec l'augmentation d'aimantation caractéristique de 315° à 435° qui met en évidence le phénomène de détrempe, et à 768° et 703° les températures de la recalescence. Au refroidissement, en présence de Mg, la transformation austénite → ferrite bien que lente est complète, un essai de trempe ne permet pas le maintien de l'austénite à température ordinaire.

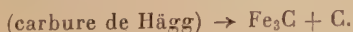
CONCLUSIONS

Cette étude montre que le soufre, sous forme de H_2S , facilite la préparation synthétique de la cémentite par carburation du fer par le mélange carburant $\text{CO} + 2\text{H}_2$. Le soufre peut se substituer aux atomes de carbone dans la maille de Fe_3C , mais il peut également s'insérer en augmentant les écarts à la composition stoechiométrique $\text{Fe}/\text{C} = 3$: ces deux mécanismes de solution solide permettent d'interpréter les fortes variations de la température du point de Curie de la cémentite. Le soufre, même pour de faibles teneurs, renforce considérablement la stabilité de la cémentite. La décomposition de certaines cémentites au soufre très stables peut conduire à de l'austénite qu'il est possible de maintenir presque totalement à la température ordinaire par trempe. L'action désulfurante du magnésium permet, dans tous les cas, de revenir à la cémentite initiale et met en évidence que toutes ces influences sont spécifiques au soufre.

DEUXIÈME PARTIE. — Influence du soufre sur les propriétés du carbure de Hägg.

Les courbes thermomagnétiques des « cémentites au soufre » montrent que l'aimantation ne s'annule pas toujours totalement au point de Curie de la cémentite, mais souvent bien au delà, vers 260° ; parfois même on note la présence de deux phases ferromagnétiques distinctes par les températures de leur point de Curie : 210° et 260° . Il est possible d'obtenir, en carburant des cémentites préalablement sulfurées, une phase unique que la température du point de Curie, l'évolution thermique et le diagramme X désignent comme étant le carbure de Hägg.

La préparation du carbure de Hägg est le plus souvent effectuée par passage d'oxyde de carbone sur du fer réduit à basse température pendant 18 jours à 225° ; Hägg (9), Pichler et Merckrel (10), Hofer, Cohn, Peebles (11), Cohn, Hofer (12). Jack (7) le préparent par action d'oxyde de carbone sur des nitrures de fer à température inférieure à 500° . Les diagrammes X montrent que ce carbure est orthorhombique. L'étude thermomagnétique met en évidence que le carbure de Hägg a un point de Curie situé à 247° (10) ou 265° (7) selon les auteurs, et qu'il se décompose sous vide aux environs de 500° en donnant de la cémentite :



Nous avons pensé que le soufre pouvait avoir une action stabilisante sur le carbure de Hägg et nous avons fait une étude systématique de cette action.

I. — Préparation.

Les modes d'obtention sont ceux qui ont permis la préparation des cémentites au soufre, ils se divisent en deux groupes :

- a) sulfocarburation d'oxyde de fer,
- b) sulfuration de la cémentite pure.

a) SULFOCARBURATION D'OXYDE DE FER. — Elle est effectuée par passage d'un mélange de $\text{CO} + 2\text{H}_2$ et H_2S sur de l'oxyde de fer pendant 3 ou 4 jours à 550° . Les produits obtenus sont des cémentites au soufre. Une nouvelle carburation à 550° pendant 3 ou 4 jours par $\text{CO} + 2\text{H}_2$ *pur* sur de telles cémentites préalablement sulfurées conduit parfois à une phase unique dont le point de Curie est à 260° (échantillon B). Un résultat identique est obtenu en laissant à l'air les cémentites au soufre pendant 1 ou 2 mois à la température ordinaire (échantillon A).

b) SULFURATION DE LA CÉMENTITE PURE. — Elle peut être faite par différentes méthodes mais conduit à un mélange de deux phases ferromagnétiques à point de Curie 210° et 260° .

- 1) Union directe du soufre et de la cémentite pure par recuit sous vide pendant 3 heures.
- 2) Passage d'hydrogène sulfuré sur une cémentite pure pendant 1 heure à la température ordinaire.
- 3) Chauffage d'un mélange intime de soufre et de cémentite dans un courant de $\text{CO} + 2\text{H}_2$ à 900° pendant 2 heures : échantillon C.
- 4) Passage sur la cémentite à 420° d'un mélange de $\text{CO} + 2\text{H}_2$ et d' H_2S pendant 1 à 4 heures : échantillon D.

II. — Les essais thermomagnétiques sous vide.

Les courbes 16 et 17 correspondent respectivement aux échantillons B et A. Elles montrent que l'aimantation commence à décroître après le point de Curie de la cémentite pour s'annuler à 266° ou 259° ; après chauffage à 900° , l'aimantation réapparaît lentement à partir de 260° ou 264° jusqu'à 219° ou 216° où elle augmente très rapidement.

Les analyses thermomagnétiques des échantillons C et D (courbes 18 et 19) mettent en évidence que la perte d'aimantation a lieu en deux

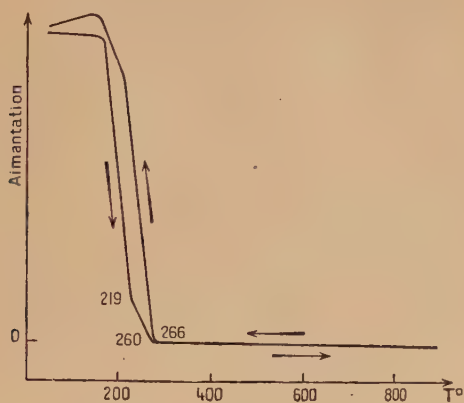


Fig. 16. — Echantillon B.

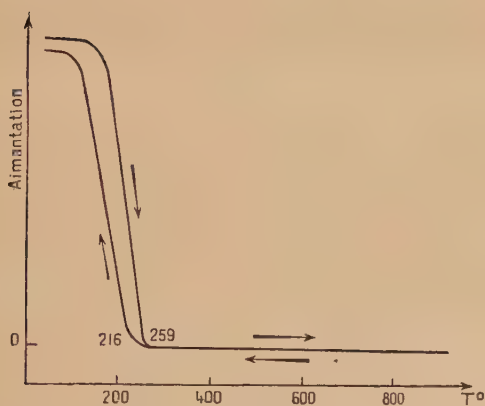


Fig. 17. — Echantillon A.

temps, commencée à 180° , elle est marquée à 212° ou 213° par un changement de direction puis l'aimantation continue à décroître pour s'annuler définitivement à 255° (18) et 259° (19); après chauffage

à 900° les courbes ne présentent qu'un seul point de Curie situé à 209° ou 215° .

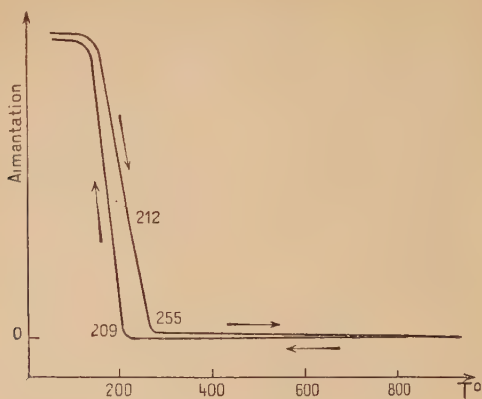


Fig. 18. — Echantillon C.

Les deux premières méthodes de sulfuration de la cémentite conduisent à des produits qui présentent, à l'analyse thermomagnétique, le point de Curie de la cémentite vers 215° prolongé par une aimantation qui ne s'annule totalement que vers 260° - 270° , après chauffage à 900° ; seule subsiste la cémentite.

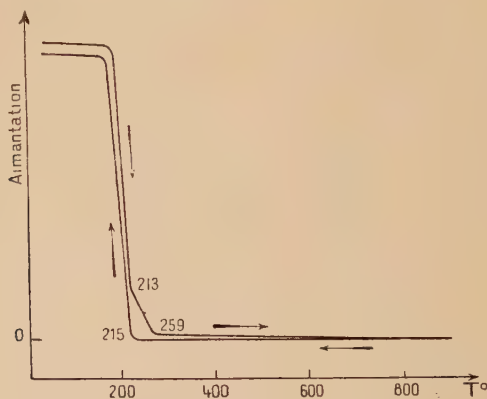


Fig. 19. — Echantillon D.

Les courbes thermomagnétiques montrent que :

1^o le point de Curie de cette phase, quand elle est seule, est situé entre 256° et 268° ,

2° le produit d'évolution par chauffage à température élevée (900°) est de la cémentite probablement sulfurée ($\theta_c = 216^\circ\text{--}226^\circ$).

Le diagramme X de cette phase correspond bien au carbure décrit par Hägg et Jack (9, 7). Le point de Curie, la structure, l'évolution thermique nous permettent d'affirmer que nous sommes en présence du carbure de Hägg. Il est intéressant de déterminer l'influence du soufre sur ce carbure.

Dépouillement du carbure de Hägg sulfuré.

Diagramme Debye-Scherrer Anticathode de fer.

N°	l	D	d
1	tf	43,25	2,624
2	f	45,75	2,488
3	f	47,25	2,413
4	m	50,50	2,267
5	m	52,25	2,196
6	tf	55	2,094
7	m	55,75	2,068
8	F	56,75	2,035
9	f	57,75	2,0025
10	tf	58,75	1,971
11	m	60,75	1,912
12	F	64,75	1,806
13	f	66,50	1,764
14	f	68,50	1,718
15	f	70,25	1,681
16	tf	73	1,621
17	F	75,75	1,575
18	f	79,50	1,512
19	tf	82	1,474
20	tf	86,50	1,4115
21	m	89	1,379
22	m	92	1,344
23	f	93,75	1,325
24	tf	98	1,2815
25	m	100,75	1,2555
26	m	104,75	1,221
27	f	106	1,211
28	f	110,75	1,175
29	F	112,25	1,1647
30	f	115	1,1467
31	F	117,25	1,1327
32	f	120,25	1,1153
33	f	123,50	1,097
34	f	128,75	1,072

III. — Influence du soufre sur le carbure de Hägg.

Nous allons indiquer l'influence du soufre sur la préparation, le point de Curie, la stabilité et l'évolution du carbure de Hägg.

a) INFLUENCE DU SOUFRE SUR LA PRÉPARATION. — La présence du soufre permet de préparer le carbure de Hägg, non plus à basse température (225°) mais vers 560° . On peut constater qu'il se forme d'abord de la cémentite et que le passage de la cémentite au carbure de Hägg se fait très rapidement. Le soufre, qui favorisait la formation de la cémentite, favorise également la formation du carbure de Hägg. Il faut noter que, sur une cémentite sulfurée qui a été préalablement chauffée vers 900° sous vide, on ne peut pas observer la formation de carbure de Hägg à la température ordinaire. Il semblerait que ce soit le soufre inséré dans la structure de Fe_3C qui provoquerait une distorsion du réseau et favoriserait le passage au carbure de Hägg.

b) INFLUENCE DU SOUFRE SUR LA VARIATION DU POINT DE CURIE. — La température du point de Curie du carbure de Hägg est à 247° ou 265° suivant les auteurs (7, 10). Les analyses thermomagnétiques du carbure de Hägg, obtenu dans les conditions précédentes, montrent que la température du point de Curie varie très peu et se situe entre 258° et 263° ; toutefois, quand la cémentite est présente, les écarts enregistrés sont plus grands : 255° - 264° . Les variations de la température du point de Curie du carbure de Hägg sulfuré, certes plus faibles que dans le cas de la cémentite au soufre, sembleraient indiquer que, sous l'influence du soufre, le carbure de Hägg tolérerait aussi de légers écarts à la composition stœchiométrique. Les rayons X n'indiquent que de faibles variations de paramètres.

Il faut souligner que nous n'avons jamais rencontré dans les analyses thermomagnétiques de points de Curie situés entre 230° et 255° ; il existe bien une discontinuité entre la cémentite et le carbure de Hägg.

c) INFLUENCE DU SOUFRE SUR LA STABILITÉ DU CARBURE DE HÄGG. — On sait que ce carbure, préparé à basse température, présente une stabilité faible et commence à se décomposer vers 500° sous vide en donnant de la cémentite. Nous avons déjà signalé l'influence stabilisante du soufre sur le carbure de Hägg puisque ce dernier a été préparé à 550° , température à laquelle il est instable, quand il est pur.

L'étude thermomagnétique du carbure de Hägg sulfuré, sous vide, va nous permettre de préciser ce rôle du soufre : des chauffages

successifs de ce carbure montrent que l'évolution de celui-ci en cémentite ne commence qu'à température supérieure à 600° :

— par chauffage à 700° ; la courbe (n° 20) indique une quantité égale des deux carbures ;

— à 800° , $1/3$ du carbure de Hägg pour $2/3$ de cémentite (courbe 21) ;

à 900° prédomine la cémentite $9/10$ (courbe 17).

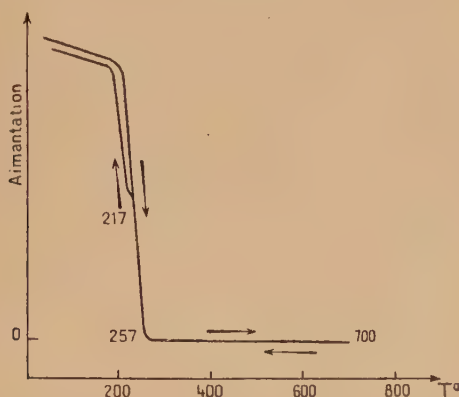


Fig. 20. — Echantillon A — 1^{er} cycle — 700° .

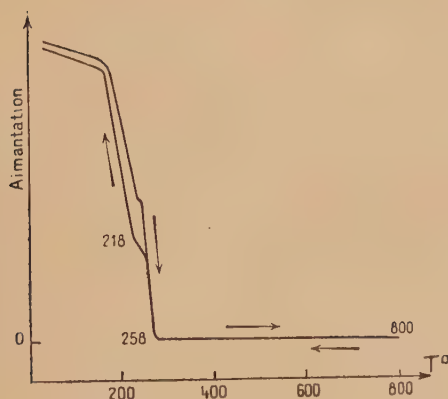


Fig. 21. — Echantillon A — 2^e cycle — 800° .

L'élévation de température accentue l'évolution du carbure de Hägg. La présence du soufre dans la maille orthorhombique du carbure de Hägg augmente nettement sa stabilité.

d) **PRODUIT D'ÉVOLUTION.** — Les analyses thermomagnétiques montrent très nettement que l'évolution thermique du carbure de Hägg conduit à une cémentite elle-même sulfurée : la température du point de Curie de celle-ci est comprise entre 216° et 226° ; des essais de destruction effectués sur cette cémentite à haute température (900° - 1050°) mettent en évidence qu'elle est très stable. Ces faits confirment que, lors de l'évolution du carbure de Hägg, le soufre passe dans la cémentite.

IV. — Action du magnésium.

L'analyse thermomagnétique d'un mélange intime de carbure de Hägg et de magnésium, obtenu par broyage, montre que la décomposition de ce carbure en cémentite, commencée à 600° , est complète par chauffage à 700° : à cette température seule subsiste la

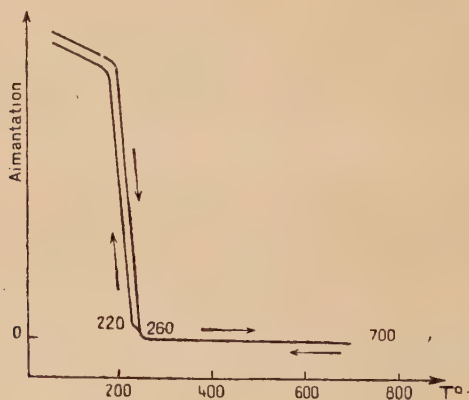


Fig. 22. — Echantillon A + magnésium — 1^{er} cycle — 700° .

cémentite sulfurée ($\theta_c = 220^{\circ}$, courbe 22). L'action désulfurante de magnésium qui a lieu sous vide entre 600° et 700° permet de décomposer très rapidement le carbure de Hägg sulfuré qui retrouve alors une stabilité normale.

Il nous faut remarquer que la courbe 22 prolongée jusqu'à 800° (courbe 23) ne montre pas la destruction de la cémentite au soufre : il faut atteindre 900° pour assister à cette décomposition (courbe 24).

L'action du magnésium sur le carbure de Hägg sulfuré se fait en

deux temps : 1° entre 600° et 700° désulfuration du carbure de Hägg et décomposition en cémentite ; 2° entre 800° et 900° désulfuration de la cémentite qui se détruit progressivement.

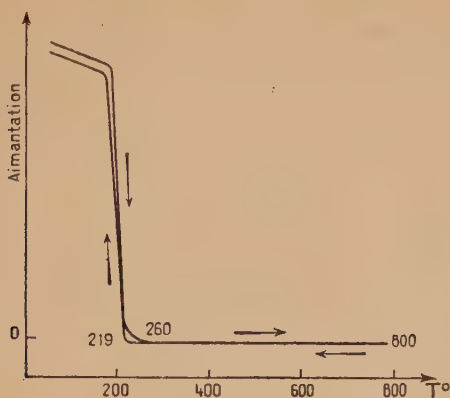


Fig. 23. — Echantillon A + magnésium — 2° cycle — 800°.

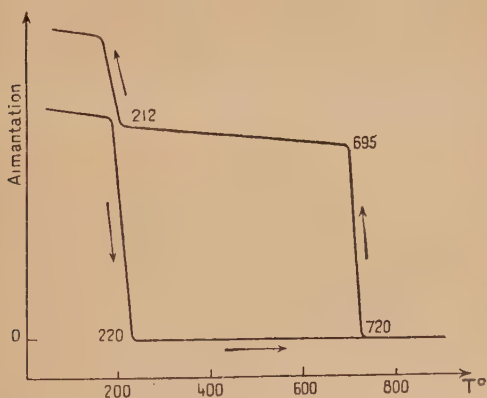


Fig. 24. — Echantillon A + magnésium — 3° cycle — 900°.

CONCLUSION

En résumé, la présence du soufre facilite la préparation du carbure de Hägg et augmente considérablement sa stabilité. Le magnésium, par son action désulfurante entre 600° et 700° restitue à ce

carbure des propriétés normales. La décomposition du carbure de Hägg sulfuré conduit à une cémentite au soufre qui est la plus stable que nous ayons rencontrée dans nos recherches.

Conclusions du chapitre III

Le soufre peut se substituer au carbone et s'insérer aussi dans la maille cristalline de la cémentite en provoquant des écarts importants à la stœchiométrie. Il en résulte une modification considérable du point de Curie, une préparation rendue plus rapide. Même pour des faibles teneurs, le soufre augmente beaucoup la stabilité de la cémentite et diminue la vitesse de la transformation austénite \rightarrow ferrite : ce qui rend possible, par trempe, le maintien de l'austénite à température ordinaire. Le soufre peut être retiré des phases cémentites et austénites par l'action désulfurante du magnésium.

La substitution des atomes de soufre à ceux du carbone dans l'édifice cristallin de la cémentite permet le passage $\text{Fe}_3\text{C} \rightarrow$ carbure de Hägg. Le soufre permet la préparation, à des températures anormalement élevées, du carbure de Hägg orthorhombique, celui-ci se trouve stabilisé et sa décomposition thermique donne une cémentite très stable. Le magnésium par son action désulfurante, permet de retrouver les propriétés initiales de la cémentite, de l'austénite, du carbure de Hägg orthorhombique, ce qui confirme que toutes ces influences sont spécifiques du soufre.

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE III

- (1) MORROGH. — *J. Iron Steel Inst.*, 1947, 491.
- (2) MORROGH et WILLIAMS. — *J. Iron Steel Inst.*, 1946, 321.
- (3) WILLIAMS. — *J. Iron Steel Inst.*, 1950, 407.
- (4) PORTEVIN, GUILLET, BASTIEN. — *C. R. Acad. Sci.*, 1939, 208, 346.
- (5) BERNIER et MICHEL. — *Rev. Mét.*, 1949, 46, 821.
- (6) MICHEL et DRAIN. — *Rev. Mét.*, 1952, 49, 114, 585.
BERNIER. — Thèse Lille. *Ann. Chim.*, 1951, [12], 6, 104.
- (7) JACK. — *Proc. Roy. Soc. A.*, 1948, 195, 56 ; *Nature*, 1946, 158, 60.
- (8) MICHEL et BRIDELLE. — (*Inédit*).
- (9) HÄGG. — *Z. Kristallogr.*, 1934, 74, 534.
- (10) PICHLER et MERCKEL. — U. S. Bureau of Mines Techn. Paper, 1949, 718.
- (11) HOFER, COHN, PEBBLES. — *J. amer. Chem. Soc.*, 1949, 71, 189.
- (12) COHN et HOFER. — *J. amer. Chem. Soc.*, 1950, 72, 932.

CONCLUSIONS GÉNÉRALES

Nous pouvons résumer les résultats de nos recherches de la manière suivante :

I. — LES PHASES CARBURÉES DU COBALT

1° Nous avons préparé le carbure de cobalt Co_2C par passage d'oxyde de carbone à 210° sur du cobalt dispersé ou non par de la thorine.

2° Le carbure obtenu, de structure orthorhombique, a pour paramètres : $a = 2,904 \text{ \AA}$; $b = 4,465 \text{ \AA}$; $c = 4,368 \text{ \AA}$. On peut considérer que la structure de Co_2C résulte de l'insertion d'atomes de carbone dans un réseau orthorhombique presque hexagonal compact d'atomes de cobalt. Cette insertion donne lieu à une série de termes à teneur différente de carbone : le plus riche correspond à la formule Co_2C .

3° Le carbure orthorhombique, paramagnétique, se détruit sous vide de 260° à 310° en donnant naissance à une solution solide, ferromagnétique, dérivant du cobalt hexagonal par insertion d'atomes de carbone dans le réseau hexagonal compact du cobalt.

4° Cette phase qui se décarburé progressivement pour donner du cobalt hexagonal pur, se forme transitoirement lors de la carburation du cobalt quelle que soit la variété allotropique du cobalt initial.

5° Le chauffage à température élevée (800°) permet une recombinaison partielle du carbure de cobalt qui provient de la décomposition de Co_2C : il se forme une solution solide $\text{Co}_3 - \text{C}$ par insertion, stable à la température ordinaire.

6° Certains gaz réagissent sur le carbure orthorhombique Co_2C et provoquent une évolution en cobalt hexagonal : l'hydrogène dès 198° et l'azote à 297° . Par contre l'oxyde de carbone s'oppose à la décarburation qui ne s'amorce qu'à 364° pour s'achever vers 545° .

II. — INFLUENCE DU COBALT SUR LA CÉMENTITE

1° Les phases carburées $\text{Fe} - \text{Co} - \text{C}$ ont été préparées par carburation des alliages $\text{Fe} - \text{Co}$ réduits par le mélange gazeux $\text{CO} + 2\text{H}_2$.

2° L'étude structurale montre l'existence d'un carbure orthorhombique, véritable cémentite substituée par remplacement d'atomes

de cobalt jusqu'à la limite de substitution (environ 50 o/o de cobalt).

3° Cette substitution du cobalt au fer dans l'édifice cristallin de la cémentite augmente la température du point de Curie qui peut atteindre 273° à la limite de substitution.

4° L'évolution thermique des cémentites au cobalt montre qu'elles sont moins stables que la cémentite pure. Leur décomposition est réglée par le passage du cobalt de la phase cémentite dans la phase ferro-cobalt qui prend naissance.

5° La vitesse de la réaction austénite \rightarrow ferrite est considérablement diminuée par la présence du cobalt en solution solide et une trempe permet le maintien à température ordinaire d'une telle austénite.

Le cobalt est un agent actif de « graphitisation » quand sa teneur est importante.

III. — INFLUENCE DU SOUFRE SUR LA CÉMENTITE ET LE CARBURE DE HÄGG ORTHORHOMBIQUE

1° L'introduction du soufre dans la cémentite peut être obtenue par deux groupes de méthodes : *a*) par union de cémentite et de soufre directement par recuit sous vide ou dans un courant de $\text{CO} + 2\text{H}_2$, ou par l'intermédiaire d'hydrogène sulfuré; *b*) par carburation et sulfuration simultanée de fer par le mélange gazeux $\text{CO} + 2\text{H}_2$ et H_2S à 550°.

2° Le soufre modifie la température du point de Curie de la cémentite. Cette variation est provoquée soit par la substitution des atomes de soufre à ceux du carbone, soit par l'insertion du soufre dans la maille cristalline de Fe_3C .

3° Le soufre stabilise la cémentite. Alors que la cémentite pure commence à se décomposer vers 645°, les cémentites au soufre évoluent à température beaucoup plus élevée même pour des teneurs très faibles en soufre.

4° Le soufre stabilise l'austénite. L'évolution à haute température (900°) de telles cémentites conduit à de l'austénite qu'on peut facilement maintenir par trempe.

5° Par recuit sous vide du mélange cémentite sulfurée-magnésium, le soufre est fixé par le magnésium et la cémentite initiale est régénérée.

6° La carburation à 550° de cémentites préalablement sulfurées permet d'obtenir une phase plus carburée que Fe_3C . Cette phase a été identifiée par son point de Curie et son diagramme X au carbure

orthorhombique de Hägg doué de propriétés spéciales du fait de la présence de soufre :

la température du point de Curie est légèrement modifiée;

la stabilité est fortement augmentée. Alors que le carbure de Hägg est détruit par chauffage sous vide à 550° pendant 1 heure, celui-ci ne commence à évoluer que vers 700° et la transformation complète en cémentite n'est obtenue qu'après chauffage à 900° . C'est ce qui explique qu'on puisse passer d'une « cémentite au soufre » au carbure de Hägg par action de $\text{CO} + 2\text{H}_2$ à 550° .

7° L'action désulfurante du magnésium restitué au carbure de Hägg ainsi obtenu sa faible stabilité.

LIVRES NOUVEAUX

Initiation à la synthèse organique, par J. LENOIR. Préface de G. THESMAR, ancien Président de la Société Chimique de France. 1 vol. 289 pages, Presses Documentaires, Paris.

Cette « Initiation à la Synthèse organique » est un exposé très simple répondant parfaitement au but que M. Jacques Lenoir, Chef de Service à la Compagnie Française des Matières Colorantes, se propose dans le cours élémentaire qu'il professe depuis plus de dix ans au Centre Technique d'Enseignement Ouvrier.

L'ouvrage est destiné à donner quelques idées générales aux ouvriers qualifiés et aux aides-chimistes assurant les fabrications et les contrôles de l'industrie chimique. Il se compose de trois parties : 1^o Généralités de Chimie organique ; 2^o Matières premières ; 3^o Principes de la synthèse organique. L'exposé, très clair, est volontairement limité aux notions les plus essentielles et fondamentales en se basant tout particulièrement sur les principales réalités industrielles. On doit féliciter l'auteur de ne pas s'être laissé entraîner par une érudition trop facile en ne développant pas d'une manière exagérée certaines notions subtiles comme, par exemple, la notion de valence (ce qui explique le maintien de la pentavalence de l'azote) ou divers aspects de l'isomérisie optique.

Quelques exemples d'obtention de produits finis industriels à partir de certaines matières premières montrent bien que la synthèse organique est, suivant l'expression de l'auteur, « un passionnant jeu de construction ».

A. W.

TABLE DES MATIÈRES

DU TOME 8

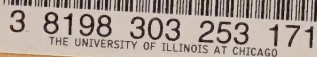
	Pages
Titre du volume	I
Influence de quelques groupes voisins sur les réactions de substitution et d'élimination en série cyclohexanique, par MAX MOUSSERON, MAGDELEINE MOUSSERON-CANET et ROBERT JACQUIER . .	5
Action des diisocyanates organiques sur la cellulose et les acétates de cellulose, par ROGER THIÉBAUT	39
Étude de la réaction de polycondensation de l'acide amino-11-undécanoïque, par ROLAND VERGOZ	101
Recherches dans la série du pinène et du nopinène, par ALAIN KERGOMARD	153
Contribution à l'étude de l'acidité dans les solvants organiques, par J.-P. WOLFF	201
Étude sur la vitesse de dissolution des sels cristallisés, par MAURICE DAVION	259
Contribution à l'étude de benzonaphtacènes angulaires, par DANIEL BERTIN	296
Contribution à l'étude de la stabilité de l'acide hypobromeux, par GABRIEL SOURISSEAU	349
Sur quelques intermédiaires éventuels dans la biosynthèse des hormones stéroïdes, par SYLVESTRE JULIA	410
Contribution à l'étude de l'action de l'hydrogène sur les phosphates, par JEAN-CLAUDE HUTTER	450
Contribution à l'étude de l'action du fluor sur le thiophène, par JEAN NEUDÖRFFER	501
Réactions de condensation de l'urée avec l'ester cétoparaconique, par MICHEL SUQUET	545
Étude de quelques complexes de l'ion ferrique, par Mme J. BADOZ-LAMBLING	586

Extraction de quelques acides et sels par des solvants peu miscibles à l'eau, en particulier les alcools. Application à la préparation des perrhéates alcalins à partir de concentrés de molybdène, par S. TRIBALAT	642
Contribution à l'étude expérimentale et théorique de la photo-phorèse longitudinale, par MONIQUE MAITROT	657
Alcoylation des cétones par l'intermédiaire de l'amylate tertiaire de sodium, par JEAN-MARIE CONIA	709
Contribution à l'étude du carbonate thalleux et de l'oxyde thallique, par MORTÉZA RASSA.	755
Réductions électrolytiques en phase aqueuse de matières solides minérales insolubles, par ANDRÉ SANGELME	785
Contribution à la synthèse et à l'étude physico-chimique de quelques acides succiniques et glutariques $\alpha\alpha$ -disubstitués, par HENRI LE MOAL	841
Étude physico-chimique de phases carburées dérivant du cobalt et de quelques cémentites spéciales, par JEAN DRAIN	900

*
* *

Livres nouveaux.	152, 498,	954
--------------------------	-----------	-----

Le Gérant : G. MASSON.



DATE DUE

OVERNIGHT

2 '76

GAYLORD

PRINTED IN U.S.A.

